Über die Zusammensetzung der Methylnaphthalinfraktion des Steinkohlenteeres

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Hansischen Universität zu Hamburg

vorgelegt von

Hans Haldenwanger

aus Frankfurt/Oder

Hamburg 1939

Druckerei wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch, Würzburg-Aumühle

Genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Hansischen Universität
auf Antrag von Herrn Professor Dr. H. H. Schlubach.

Hamburg, den 11. Februar 1939.

Professor Dr. Raethjen, Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit erscheint gleichzeitig als selbständiges Buch
im Konrad Triltsch Verlag Würzburg.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Staatsinstitut der Hansischen Universität unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Jantzen ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Jantzen, meinem verehrten Lehrer, danke ich für die Förderung, die er meiner Arbeit angedeihen ließ, und für viele wertvolle Hinweise.

Hamburg, im Januar 1939.

Hans Haldenwanger.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548128_0125

Unter den aus dem Steinkohlenteer gewonnenen, höher siedenden Kohlenwasserstoffen ist das Naphthalin nach Menge und Wert der bedeutendste. Seine Phenole, Amine, Sulfonsäuren, Carbonsäuren, Halogen- und Nitroabkömmlinge zählen in tausendfältigen Kombinationen zu den wichtigen Verbindungen der Farbstoffchemie; aber auch in vielen anderen Industriezweigen sind das Naphthalin und seine Umwandlungsprodukte unentbehrlich. Bei dieser Bedeutung ist es verwunderlich, daß seine Methylhomologen als Einzelindividuen bisher keine chemische Verwendung finden konnten, sondern nur in Form ungetrennter Gemische als Imprägniermittel und Waschöl dienen. Vergleicht man damit, wie oft das Toluol mit Vorteil an Stelle seines Grundkohlenwasserstoffes, Benzol, verwendet wird, so liegt der Schluß sehr nahe, daß auch die Methylhomologen des Naphthalins nützlich sein könnten, wenn sie in reiner Form leicht zugänglich würden.

Das Ziel dieser Arbeit besteht nun darin, die Methylnaphthalinfraktion des Steinkohlenteers in ihre Bestandteile zu zerlegen, soweit dies mit der einfachen Methode der Destillation und der Kristallisation möglich ist, die Zusammensetzung mengenmäßig zu bestimmen und an den einzelnen Stoffen die für ihre Trennung wichtigen physikalischen Eigenschaften fetzulegen.

Beim Naphthalin ist die Ausscheidung aus den Teerölen sehr leicht, denn ähnlich siedende Begleiter sind nur in geringer Menge vorhanden, und außerdem läßt es sich, dank seinem hohen Schmelzpunkt, auch aus unreinen Lösungen leicht kristallinisch gewinnen. Viel ungünstiger sind die Vorbedingungen für die Abtrennung der beiden Monomethylhomologen, des 1- und 2-Methylnaphthalins. Nach den Angaben des Schrifttums sind die Siedepunkte beider Stoffe praktisch gleich:

1-Methylnaphthalin: 240—243° [1]), 240—242° [2]),
240—243° [3]), 238—240° [4]),
2-Methylnaphthalin: 241—242° [1]) 240—241° [2]),
241—242° [3]),

[1]) K. E. Schulze, B. **17**, 842 (1884).
[2]) Wichelhaus, B. **24**, 3918 (1891), vgl. auch Fittig, B. **20**, 3182 (1887).
[3]) Wendt, J., pr. (2) 46, 317.
[4]) Morgan, Coulson, Chem. Ind. 53, 73 I (1934).

Die Schmelzpunkte beider Homologen sind nach dem Schrifttum niedrig:

1-Methylnaphthalin: unter —36° [2]), —22° [3]), —31 bis —34° [4]),
2-Methylnaphthalin: 32,5° [1]), 37—38° [2]), 32,5° [3])
30—32° [4]), 32,5—33° [5]).

Bekannt ist, daß aus der Monomethylnaphthalinfraktion der Teeröle, wenn sie durch sorgfältige Destillation von den niederen und höheren Homologen befreit ist, 2-Methylnaphthalin auskristallisiert und so, wenn auch nur zum Teil, gewonnen werden kann. Man findet in der Literatur aber keine sicheren Angaben, ob sich innerhalb der Monomethylnaphthalinfraktion des 1-Isomere gegen das in 2-Stellung substituierte, durch Destillation mengenmäßig stark verschieben läßt [1]). Für die Reingewinnung des 1-Methylnaphthalins ist der einzig brauchbare, wenn auch verlustreiche Weg der von Morgan und Coulson [4]) empfohlene über die Sulfonsäuren. Im übrigen sieht man an den unterschiedlichen Werten, die für die Konstanten der Monomethylnaphthaline angegeben sind, daß nicht immer, vielleicht sogar überhaupt noch nicht wirklich reine Stoffe vorgelegen haben.

Von den höher siedenden Bestandteilen der Methylnaphthalinfraktion des Steinkohlenteers läßt sich das Indol ($Kp_{760} = 253°$) nach dem Verfahren der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich [6]), durch Erhitzen mit Na oder $NaNH_2$ aus den Ölen abtrennen. Technisch durchgeführt wird ferner die Gewinnung von Diphenyl ($Kp_{760} = 256°$).

Von den Dimethylnaphthalinen sind auf dem Wege über ihre Sulfonsäuren oder über die Pikrate folgende im Steinkohlenteer nachgewiesen:

1,7-Dimethylnaphthalin		$Kp_{760} = 261—62°$	(B. 69,1722—29)
2,6-	„	$Kp_{762} = 261—62°$	(B. 52,355)
1,6-	„	$Kp_{760} = 262°$	(B. 52,348)
2,7-	„	$Kp_{760} = 262°$	(B. 52,364)
2,3-	„	$Kp_{767} = 265—266°$	(B. 52,370)
1,2-	„	$Kp_{760} = 266—267°$	(B. 68,11—16)

Schließlich enthält die Methylnaphthalinfraktion meist auch noch Acenaphthen, das sich aus einer, durch Destillation eng begrenzten Fraktion leicht kristallinisch erhalten läßt und technische Verwendung für die Herstellung von Küpenfarbstoffen findet.

---

[5]) Meyer, Fricke, B. **47**, 2770 (1914).
[6]) D. R. P. 223 304, B. **43**, 3520, 3525 (1910).

I. Destillation des Rohstoffes.

1. Art des Rohstoffes.

Von der Rütgerswerken-Aktiengesellschaft[7]) erhielt ich ein mit „Methylnaphthalinfraktion" bezeichnetes Gemisch, das durch folgende Werte charakterisiert war:

spez. Gew. (25°): 1,017 — Klarpunkt: —6° C
Säuren: keine — Basen: keine
Siedeanalyse: — Paraffine: 1,0%

Siedebeginn	230° C	55%	242° C
4%	232° C	75%	244° C
10%	234° C	84%	246° C
18%	236° C	89%	248° C
32%	238° C	92%	250° C
48%	240° C	95%	251,5° C (251,5° C)

Es handelte sich also um ein Destillat, das mit Säure und Alkali von den nicht neutralen Stoffen befreit war.

2. Vorrichtung zum Destillieren.

Für die Destillation stand eine schon früher beschriebene 6 m hohe, 8 cm weite Säule[8]) zur Verfügung, die mit eisernen Prym-Ringen von 4 mm Durchmesser gefüllt war. Der zur Säule gehörige Kondensator bedurfte einer kleinen Änderung, um ihn für hochschmelzende Destillate geeignet zu machen. In das Ablaufrohr[9]) für das Destillat wurde ein guter Vacuum-dichter Hahn eingebaut; außerdem wurde das Rohr in seiner ganzen Länge, einschließlich des Hahnes, mit einem Metallmantel umgeben, der für Durchfluß von warmem Wasser eingerichtet war.

Weiter erwies es sich als notwendig, einen Druckregler[10]) in die Saugleitung für die Vorlage einzubauen, denn bei dem gewöhnlichen Minderdruck einer Wasserstrahlpumpe liegt der Siedepunkt einiger Kohlenwasserstoffe, beispielsweise des Naphthalins, so dicht am Schmelzpunkt, daß die aus dem Kondensator kommende Flüssigkeit teilweise verdampft und daß das Sublimat die Saugleitungen ver-

---

[7]) Ich möchte auch an dieser Stelle der Rütgerswerken-Aktiengesellschaft und insbesondere Herrn Direktor L. Kahl meinen verbindlichen Dank für die freundliche Unterstützung aussprechen.
[8]) Dechema Monographien, Bd. 5, Nr. 48, 1932.
[9]) l. c. Fußnote 8, S. 52.
[10]) l. c. Fußnote 8, S. 4.

stopft. Dagegen läßt sich bei etwas höheren Drücken die Destillation durchführen, wenn man außerdem noch die Vorsicht gebraucht, unmittelbar an die Vorlage eine doppelt tubulierte Glaskugel von etwa 20 cm Durchmesser anzuschließen. Die Saugleitung wird mit dem zweiten Tubus der Kugel verbunden. Das zum Kühlen notwendige warme Wasser wurde in einem, mit zwei seitlichen Stutzen versehenen, Metalltopf geheizt und durch eine Zahnradpumpe im Kreislauf bewegt.

3. Destillation.

Der Rohstoff wurde in zwei Ansätzen (Blasenfüllungen: 24,533 kg und 25,810 kg) unter einem Druck von 26—30 mm Hg destilliert. Das Rücklaufverhältnis betrug durchschnittlich 1 : 30, die Destillationsgeschwindigkeit wurde auf etwa 200 g Produkt je Stunde eingestellt. Da die Vorlage in Abständen von 2 Stunden gewechselt wurde, betrug die Größe der Fraktion etwa 400 g. Nach der ersten Destillation wurde der Rückstand aus der Blase entfernt und dann der zweite Ansatz eingefüllt. Am Ende des zweiten Durchgangs wurde nicht nur der Blasenrückstand, sondern auch das in der Säule haftende Öl zurückgewonnen, und zwar durch Auskochen mit Benzol und Vertreiben des Lösungsmittels.

4. Kennzeichnung der Fraktionen.

An allen Fraktionen wurden die Siedepunkte, Schmelzpunkte und die Lichtbrechung bestimmt. Der Siedepunkt wurde zwar schon während der Destillation an einem in den Dampfraum ragenden Thermometer beobachtet, jedoch genügten diese Messungen nicht. Der Fehler betrug wegen der kleinen Druckschwankungen, die am Manometer nicht mehr genau genug abgelesen werden konnten, etwa $\pm$ 0,5°, eine Größe, die im Vergleich mit der Trennschärfe der Säule die Messungen fast wertlos machte. Deshalb wurden in dem bekannten Apparat zur Siedepunktbestimmung von Engler die Werte für normalen Druck festgestellt. Als Siedepunkt galt der nach dem Übergehen der halben Einwaage ermittelte. Die Schmelzpunkte wurden an Proben von etwa 20 g mit einem in den Stoff eintauchenden Thermometer, unter kräftigem Rühren, gemessen. Die Bestimmung der Brechung geschah im Pulfrichschen Refraktometer meistens bei 35°. Soweit hohe Schmelzpunkte höhere Temperaturen nötig machten, wurden, um vergleichbare Werte zu erhalten, die Winkelablesungen mit einem ermittelten durchschnittlichen Faktor (5 Winkelminuten je Grad Celsius) auf 35° C umgerechnet. Als Lichtquelle diente ein Natriumbrenner. Die folgende Tafel zeigt den Verlauf der Destillation.

Destillation des 1. Ansatzes (24,533 kg Einwaage)

Nr. der Fraktion	Menge kg	Menge %	Kp in °C	F in °C	n^{35}_D
1	0,644	6,0	217,6	+ 62,6	1,60777
2	0,952	10,4	218,9	+ 69	1,60479
3	0,269	11,6	230,3	+ 17	1,57137
4	0,405	13,5	234,7	+ 1	1,56641
5	0,311	14,9	237,7	+ 18	1,57997
6	0,507	17,3	239,4	+ 23,1	1,58733
7	0,540	19,7	240,1	+ 25,2	1,59198
8	0,502	21,1	240,5	+ 26,8	1,59461
9	0,471	24,2	240,7	+ 28,8	1,59806
10	0,645	27,2		+ 30,0	
11	0,532	29,6		+ 30,2	
12	0,518	32,0		+ 30,4	
13	0,457	34,2	241,1	+ 30,2	1,60216
14	0,469	36,4		+ 30,0	
15	0,475	38,5		+ 30,0	
16	0,401	40,3	241,2	+ 29,8	1,60306
17	0,319	41,8	241,3	+ 29,4	1,60306
18	0,161	42,5	241,4	+ 29,7	1,60315
19	0,414	44,5	241,4	+ 28,4	1,60315
20	0,371	47,0	241,4	+ 27,1	1,60333
21	0,330	47,6	241,6	+ 25,4	1,60333
22	0,413	49,5	241,7	+ 21,2	1,60342
23	0,255	51,6	241,9	+ 17,9	1,60361
24	0,354	52.4	242,1	+ 10,7	1,60369
25	0,347	54,0	242,4	+ 4,5	1,60406
26	0,204	54,9	242,6	— 2,5	1,60406
27	0,349	56,5	242,9	— 8	1,60442
28	0,409	58,4	243,3	— 21	1,60497
29	0,449	60,5	243,6		1,60533
30	0,435	62,5	243,8		1,60560
31	0,348	64,1	244,0	— 42	1,60585
32	0,378	65,7	244,1		1,60585
33	0,375	67,5	244,2		1,60524
34	0,344	69,1	244,3	— 41	1,60415
35	0,442	71,2	244,3	— 37	1,60188
36	0,499	73,5	244,7	— 29	1,59431
37	0,477	75,7	245,7	— 10	1,58087
38	0,417	77,7	248,8	+ 10	1,57390
39	0,704	80,8	252,9	+ 42,4	1,58488
40	0,591	83,5	255,3	+ 49,0	1,59289
41	0,351	85,1	256,0	+ 43,2	1,59534
42	0,363	86,8	256,8	+ 33,4	1,60161
43	0,314	88,3	258,2	+ 31,0	1,59552
44	0,593	91,0	259,7	+ 37,0	1,59425
45	0,459	93,3	261,3	+ 46,2	1,59370
46	0,457	95,4	262,2	+ 50,0	1,59461
47	0,489	97,4	262,7	+ 43	1,59370
48	0,523	100,0	—	ca. 27	1,59334

Übersichtlicher als in der Tafel ist der Verlauf der Werte im Diagramm (Abb. 1) zu erkennen.

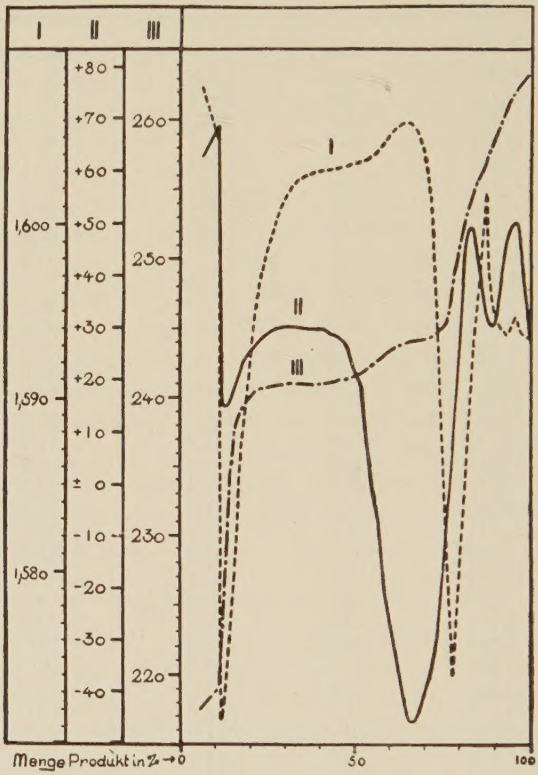


Abbildung 1.

Als Abszisse ist die Menge des Destillats (Gesamtmenge = 100) aufgetragen, als Ordinaten sind in der Spalte I die Lichtbrechungen, in II die Schmelzpunkte und in III die Siedepunkte eingezeichnet. Die Kurve der Brechungen ist gestrichelt, die der Schmelzpunkte ausgezogen, die der Siedepunkte strichpunktiert angelegt. Am klarsten zeigt die Schmelzkurve den Verlauf der Scheidung. Der hohe Anfangswert von fast 70°, der einem Siedepunkt von 219° entspricht, ist offensichtlich auf einen hohen Naphthalingehalt zurückzuführen. Durch ein schmales Minimum steigt dann die Schmelzpunktskurve auf ein breites Maximum, das mit einem Haltepunkt auf der Siedelinie und auf der Brechungskurve zusammenfällt. Aus den Werten kann

man schließen, daß hier das 2-Methylnaphthalin schon ziemlich rein gesammelt ist. Dann fällt der Schmelzpunkt tief ab (bis unter —40°), während die Siedelinie einen kurzen Haltepunkt und die Brechungskurve ein Maximum aufweist. Die Werte deuten auf 1-Methylnaphthalin hin. Die folgenden Fraktionen zeichneten sich durch eine tiefblaue Fluorescenz aus, ohne daß in der Schmelz- oder Siedelinie etwas Auffallendes zu sehen ist. Nur die Brechung sinkt auf einen sehr niedrigen Wert. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß der niedrige Wert durch den fluoreszierenden Stoff hervorgerufen wird, denn dieser ist vermutlich ein, doppelte Bindungen enthaltender, Abkömmling der aromatischen Reihe, für den kein niedriger Brechungswert zu erwarten ist. Bei dem nächsten Maximum der Schmelzkurve ist an dem entsprechenden Punkt der Siedelinie kein Haltepunkt zu sehen. Nach den Werten der Konstanten und nach dem Geruch war hier ohne weiteres Diphenyl zu vermuten. Schließlich zeigt die Schmelzkurve noch ein Maximum, für das am wahrscheinlichsten, nach der Größe der Konstanten, Dimethylnaphthaline den Anlaß gaben.

Aus beiden Ansätzen der Destillation erhielt ich folgende Mengen:

1. Ansatz:

Einwaage:	24,533 kg
Auswaage:	
Menge Destillat	21,685 kg
Rückstand aus der Blase	0,813 „
Rest in der Säule	2,035 „
	24,533 kg

2. Ansatz:

Einwaage:	
Rohöle	25,810 kg
Rest in der Säule aus 1. Ansatz	2,035 „
	27,845 kg
Auswaage:	
Menge Destillat	24,632 kg
Rückstand in der Blase und der Säule	2,430 „
Verlust aus beiden Ansätzen	0,783 „
	27,845 kg

5. Einteilung der Fraktionen.

Für die weitere Verarbeitung wurden die Fraktionen in drei Gruppen geteilt, und zwar in:

1. Niedrig siedende Anteile bis zum Siedepunkt 244,3°.

Diese Gruppe umfaßte, außer den naphthalinhaltigen Vorläufen, das 2-Methylnaphthalin und den größten Teil des 1-Methylnaphthalins (30,67 kg).

2. Anteile mit Siedepunkten von 244,3—248,8°.

Dieser kurze Abschnitt wurde herausgegriffen, weil er das Indol enthielt, das, wegen seiner Wärmeempfindlichkeit, nicht weiteren lange dauernden Destillationen unterworfen werden sollte. Außer dem Indol waren hier der Rest des 1-Methylnaphthalins und kleine Mengen des Diphenyls zu erwarten (4,220 kg).

Die Gruppe wurde von mir nicht weiter verarbeitet, sondern von Herrn Turowski einer Trennung durch Lösungsmittel unterzogen.

3. Anteile mit Siedepunkten über 248,8°.

Die Gruppe enthält als Leitkohlenwasserstoffe das Diphenyl, die Dimethylnaphthaline und das Acenaphthen (11,43 kg).

II. Trennung der Gruppe 1.

(Anteile bis Kp = 244,3°.)

Die Fraktionen der Gruppe 1 wurden zunächst in zwei Untergruppen geteilt, von denen die eine, die vorwiegend naphthalinhaltige, die andere, die an Methylnaphthalinen reiche enthielt. Die Aufspaltung beider Untergruppen geschah durch eine ziemlich verwickelte Folge von Destillationen und Kristallisationen nach der Tafel 1.

Zunächst sei das Verfahren für die Untergruppe Methylnaphthaline beschrieben, weil diese das hauptsächliche Gebiet der Arbeit ist.

1. Trennung der Untergruppe Methylnaphthaline.

Alle Fraktionen, die 2-Methylnaphthalin bei Zimmertemperatur in kristalliner Form (Kristallisation 1) enthielten, wurden mit einer, von Hand getriebenen, Siebzentrifuge in die festen und flüssigen Anteile getrennt. Das abgeschleuderte 2-Methylnaphthalin wies einen Erstarrungspunkt von 31,6° auf und hatte dementsprechend einen Gehalt von 96% reiner 2-Verbindung. Diese Angabe ist aus dem Schmelzdiagramm für 1- und 2-Methylnaphthaline (s. S. 23) unter der Voraussetzung ermittelt, daß die wohl vorhandenen nicht iso-

meren Stoffe in geringen Konzentrationen die gleiche Schmelzpunktsdepression ergeben, wie das 1-Isomere.
Bilanz der Kristallisation:

Einwaage:	26,071 kg
Auswaage:	
festes 2-Methylnaphthalin	11,010 kg
abgeschleudertes Öl	14,486 „
Verlust	0,575 „
	26,071 kg

Das Öl wurde mit allen flüssigen Fraktionen der Untergruppe Methylnaphthaline zur Destillation 2 vereinigt und erneut in der oben beschriebenen Säule, unter einem Druck von 13,5 mm, destilliert. Dabei waren die Trennungsbedingungen im übrigen die gleichen, wie in der Destillation 1. Am Ende der Destillation 2 wurden die in der Blase verbliebenen Rückstände und das in der Säule haftende Öl nach einer Extraktion mit Benzol für die Weiterverarbeitung gesammelt. Das Ergebnis der Destillation 2 ist in der folgenden Tabelle und im Diagramm (Abb. 2) wiedergegeben.

Nr. der Fraktion	Menge kg	Menge %	Kp in °C	F in °C	n_D^{35}
1	0,608	5,6	231,4	—	—
2	0,543	10,6	237,8	7,8	1,5736
3	0,410	14,3	238,3	13,9	1,5805
4	0,778	21,5	239,6	19,1	1,5872
5	1,067	31,5	240,1	23,9	1,5931
6	0,226	33,5	240,6	24,2	1,5959
7	0,509	38,2	240,7	26,6	1,6001
8	0,725	44,9	240,7	28,3	1,6000
9	1,152	55,4	241,2	26,2	1,6006
10	0,744	62,2	241,8	17,0	1,6001
11	1,043	71,6	242,7	— 7,0	1,6023
12	0,913	80,1	244,0	— 52	1,6042
13	1,138	90,3	244,2	— 44	1,6058
14	1,014	100,0	244,1	— 42	1,6051

Das Trennungsbild ist dem des entsprechenden Abschnitts der 1. Destillation (Abb. 1) sehr ähnlich, wenn auch, wegen der in der 2. Destillation geringeren Menge an 2-Methylnaphthalin, dieses nicht mehr in einem breiten Abschnitt sehr hochprozentig angefallen ist.

Dagegen tritt gegen Ende der Destillation offensichtlich das 1-Methylnaphthalin klarer durch Haltepunkte hervor.

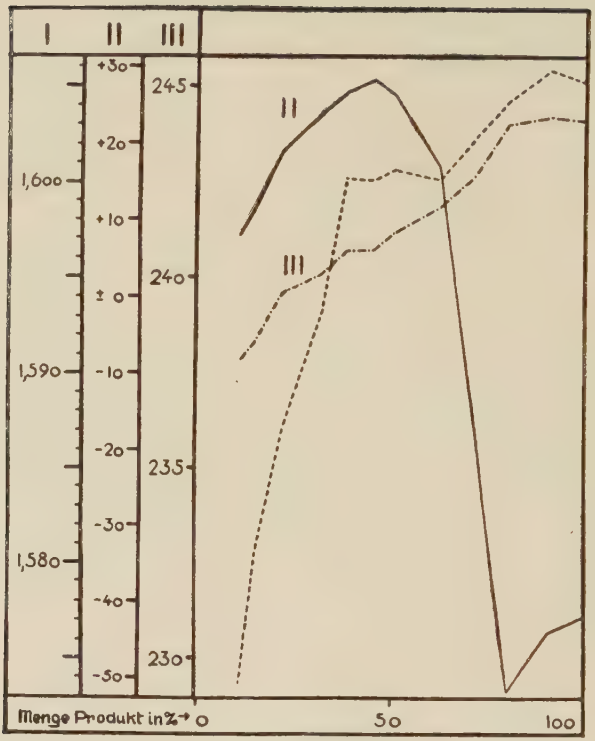


Abbildung 2.

Einwaage:	13,835 kg
Auswaage:	
Destillat	10,887 kg
Rückstand	2,209 „
Verlust	0,739 „
	13,835 kg

Aus den kristallinischen Fraktionen (Kristallisation 2) konnten wieder beträchtliche Mengen an 2-Methylnaphthalin durch Schleudern abgetrennt werden. Das erhaltene Produkt zeigte einen Erstarrungspunkt von 31,6°, entsprechend einer Reinheit von 96%. Die abgeschleuderten Öle wurden nach der Tafel 1 mit Teilen der Naphthalinfraktion vereinigt.

Bilanz der Kristallisation 2:

Einwaage:	4,097 kg
Auswaage:	
festes 2-Methylnaphthalin	2,933 kg
abgeschleudertes Öl	1,126 „
Verlust	0,038 „
	4,097 kg

Aus der Destillation 2 waren als 1-Methylnaphthalin-reiche Fraktionen die herausgezogen worden, die Schmelzpunkte unter —35° aufwiesen. Auch der Blasenrückstand aus der Destillation 2 enthielt diesen Stoff in großer Menge. Beide Anteile wurden vereinigt und der Destillation 3 unterworfen. Hierfür diente eine Säule von 4 cm lichter Weite und 8 m Höhe, die mit Prym-Ringen von 6 mm Durchmesser gefüllt war. Im übrigen glich die Säule in ihrem Bau der oben beschriebenen (s. S. 3). Unter einem Druck von 9 mm Hg und bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 150 wurden im Laufe von 228 Stunden folgende Fraktionen erhalten:

Nr. der Fraktion	Menge kg	Menge %	Kp_{760} in °C	F (unkorr.) in °C	n^{35}_D
1	0,237	4,2	—	+ 16,6	1,59434
2	0,471	12,5	—	+ 1,2	1,60043
3	0,250	16,9	243,3	— 1,5	1,60143
4	0,302	22,1	—	— 10	1,60143
5	0,271	26,9	243,9	— 26	1,60234
6	0,263	31,4	—	— 52	1,60270
7	0,335	37,4	244,1	— 56	1,60369
8	0,251	41,7	—	— 44	1,60488
9	0,390	48,6	244,7	— 40	1,60451
10	0,343	54,6	244,8	— 37	1,60533
11	0,245	59,0	244,9	— 36	1,60605
12	0,334	64,8	244,9	— 36	1,60723
13	0,251	69,1	245,0	— 36	1,60750
14	0,301	74,4	—	— 36	1,60786
15	0,290	79,5	245,2	— 35	1,60804
16	0,288	84,6	—	— 36	1,60813
17	0,328	90,4	245,2	— 35	1,60804
18	0,350	96,8	—	— 35	1,60786
19	0,171	100,0	245,1	— 34	1,60714

Übersichtlich zeigt das Diagramm (Abb. 3) den Verlauf. Als Abszisse ist wiederum die Destillat-Menge (Gesamtmenge = 100) ein-

getragen, die Ordinaten sind die Lichtbrechungen (gestrichelte Kurve), der Schmelzpunkt (ausgezogene Kurve) und der Siedepunkt (strichpunktierte Kurve). Hohe Schmelzpunkte zeigen zunächst wieder 2-Methylnaphthalin-reiche Fraktionen an, doch sinkt der Gehalt an diesem Stoff offensichtlich schnell. Nachdem die Schmelzpunkte ein

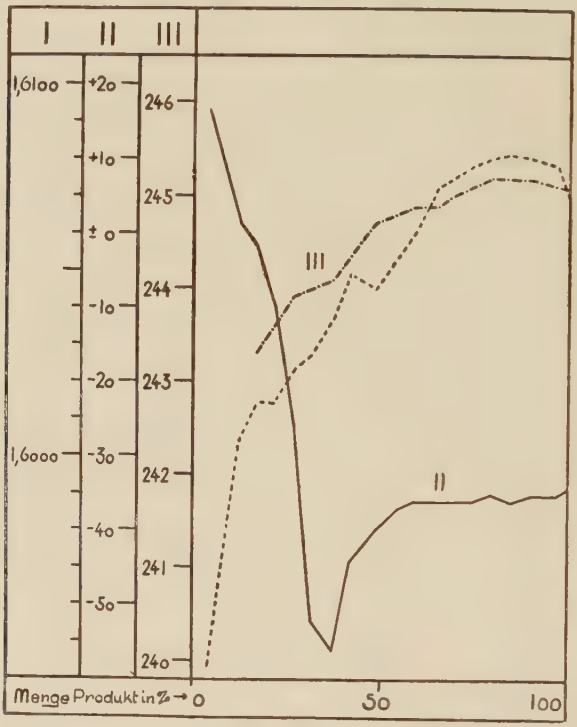


Abbildung 3.

Minimum durchlaufen haben, deutet ein langer Haltepunkt darauf hin, daß hochprozentiges 1-Methylnaphthalin vorliegt. Auch der Verlauf der Siede- und Brechungslinie führt zu der gleichen Annahme. Teile der Fraktionen wurden nun in der unten näher beschriebenen Weise (s. S. 13 f.) in die Sulfonsäuren und weiter in reines Sulfamid übergeführt. Der durch Hydrolyse daraus gewonnene Kohlenwasserstoff wurde durch Verbrennung und physikalische Konstanten als 1-Methylnaphthalin identifiziert. Aus dem Erstarrungsdiagramm dieses reinen Stoffes mit 2-Methylnaphthalin (s. S. 23) ergab sich die

Reinheit der Destillatfraktionen auf dem Haltepunkt in folgender Weise: Der Erstarrungspunkt der Fraktion 14 wurde in dem Apparat, der zur Aufnahme des Diagramms diente, zu —36,6° bestimmt. Da auf der Kurve für diesen Temperaturwert zwei Konzentrationen möglich sind, mußte zunächst entschieden werden, welcher dieser beiden Punkte dem vorliegenden Gehalt entspricht. Es wurden deshalb zu 20 g aus Fraktion 14 0,374 g reines 2-Methylnaphthalin hinzugefügt .Der Erstarrungspunkt sank auf —37,9°. Damit war entschieden, daß der Punkt auf dem rechten Kurvenaste liegt und einer Konzentration von 92% an 1-Isomeren entspricht.

Mengenbilanz der 3. Destillation:

Einwaage:	6,736 kg
Auswaage:	
Menge Destillat	5,670 kg
Rückstand	0,317 „
Verlust	0,749 „
	6,736 kg

Da in dieser Untergruppe die Stoffe zum größten Teil in Fraktionen mit hohen bekannten Gehalten an den beiden Isomeren anfielen, kann man gute Annäherungswerte für den Gesamtgehalt an beiden Stoffen errechnen. Um Irrtümer auszuschließen, die durch die Anwesenheit von Nichtisomeren entstehen könnten, wird man aus den Schmelzpunkten stets nur auf den Gehalt desjenigen Isomeren schließen dürfen, das jeweils als Bodenkörper vorliegt. Dabei werden allerdings die Anteile des gelösten anderen Isomeren vernachlässigt, so daß die errechneten Zahlen nur nachgewiesene Mindestgehalte darstellen.

Errechnete Gehalte an 1- und 2-Methylnaphthalin in der Untergruppe Methylnaphthalin:

Errechnete Menge 2-Methylnaphthalin:	17,400 kg
Errechnete Menge 1-Methylnaphthalin:	4,479 „
Öle, die das 1-Methylnaphthalin verunreinigen:	0,332 „

2. Reindarstellung von 1- und 2-Methylnaphthalin.

Aus mehreren Gründen erwies es sich als nötig, die beiden Monomethylnaphthaline in reinster Form darzustellen.

1. Es mußten einige physikalische Konstanten bestimmt werden, damit der Reinheitsgrad der im oben beschriebenen Trennungsgang angefallenen hochprozentigen Produkte exakt ermittelt werden konnte. Die Angaben des Schrifttums über Siede- und Schmelzpunkte streuen so stark, daß keine für diesen Zweck zu verwenden ist.

2. Es sollte ein Schmelzdiagramm für die Gemische beider Stoffe aufgestellt werden, damit man mit seiner Hilfe die Gehalte beliebiger Gemische beider Stoffe aus dem Schmelzpunkt ermitteln kann.

3. Es sollten Teile der Druck-Siedepunkt-Kurven beider Stoffe festgelegt werden, um die für eine Trennung durch Destillation nötigen Bedingungen errechnen zu können.

Reindarstellung des 1-Methylnaphthalins.

Für die Darstellung reinen Methylnaphthalins kommen vor allem folgende Wege in Frage: Die Fittigsche Synthese[11]), ausgehend vom α-Bromnaphthalin und Methyljodid, oder die Gewinnung aus Teerfraktionen über kristallisierte Substitutionsprodukte[12]) hinweg. Der erste Weg hat den Nachteil, daß α-Bromnaphthalin schwer völlig frei von Isomeren erhalten werden und, wegen seines tiefen Schmelzpunktes (+ 4 bis 5°), durch Kristallisation nicht leicht gereinigt werden kann. Bei der Gewinnung aus Teerölen führt der sehr bequem erscheinende Weg über die Pikrate nach der Kritik von Morgan und Coulson[13]) nicht zum Ziel. Dagegen läßt sich über die Sulfonsäuren nach den gleichen Autoren eine Trennung erreichen. Mir erschien dieser Weg grundsätzlich richtig, aber noch mit dem Mangel behaftet, daß kein durch einen scharfen Schmelzpunkt zu identifizierendes Zwischenprodukt darin vorhanden ist. Ich habe daher vorgezogen, in Anlehnung an die Arbeit von Morgan und Coulson, zunächst die 1-Methylnaphthalin-4-sulfonsäure und daraus, über das Sulfochlorid, das Sulfamid herzustellen, das ausgezeichnet kristallisiert und einen scharfen Schmelzpunkt bei 176° besitzt. Daraus läßt sich durch Hydrolyse, mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck, leicht das 1-Methylnaphthalin gewinnen.

Sulfonierung: Für die Sulfonierung hielt ich mich an die Vorschrift von Morgan und Coulson (s. oben), arbeitete aber das Reaktionsgemisch auf in Anlehnung an eine von Dziewonski, Schoenowna

[11]) Würtz-Fittig, A. **153**, 112 (1870).

[12]) Meyer-Fricke, B. **47**, 2769 (1914) Reindarstellung der Methylnaphthaline über die Pikrate.

[13]) Morgan u. Coulson. J. Soc. Chem. Ind., Chem. & Ind. 53 trans 73—74 (1934).

und Emil Waldmann[14]) für die 2-Methylnaphthalin-6-Sulfonsäure beschriebene Weise. Als Ausgangsmaterial diente eine 1-Methylnaphthalinfraktion, die in der Destillation 3 zu dem Haltepunkt des 1-Methylnaphthalins auf der Schmelzlinie gehörte (Fraktion 16). 213 g wurden unter heftigem Rühren tropfenweise mit 390 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Durch anfängliches Kühlen und späteres Erwärmen mit Wasser wurde dabei die Temperatur zwischen 35 und 40° gehalten. In einer Stunde war die Sulfonierung beendet. Nun wurde das Reaktionsgut in 2 Liter Wasser aufgelöst und zum Sieden erhitzt. Dabei schieden sich verharzte Anteile ab, die abgetrennt wurden. Durch Zugabe von fein pulverisiertem, festen Kochsalz ließ sich dann ein Gemisch von Natriumsalzen verschiedener Sulfonsäuren abscheiden, unter denen das der 1-Methylnaphthalin-4-Sulfonsäure überwiegt. Nun wurde in soviel 25%igem Alkohol heiß gelöst, daß nur ein kleiner Anteil offensichtlich schwer löslicher Produkte zurückblieb. Die beim Abkühlen der filtrierten Lösung ausfallenden Kristalle wurden abgetrennt und unter 10 mm Druck bei 110° vollständig getrocknet. Das gut gepulverte Natriumsalz wurde mit etwas mehr als der theoretischen Menge PCl_5 innig verrieben und das nun halbflüssige Reaktionsgut eine halbe Stunde in einer Schale auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen geschah die Zersetzung der Phosphorchloride durch sorgfältiges Verreiben mit Eiswasser. Dabei erstarrte das Öl. Nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen wurde das Produkt 1mal aus Petroläther umkristallisiert.

Überführung in das Amid:

Das Sulfochlorid wurde mit einem Überschuß an konzentriertem Ammoniakwasser verrieben und das Ammoniak, nach einigem Stehen, durch Aufkochen vertrieben. Es erwies sich als zweckmäßig, das abfiltrierte, gewaschene und getrocknete Sulfamid zunächst mit mäßigen Mengen von siedendem Benzol zu extrahieren. Dann wurde das Produkt in heißem Alkohol gelöst, mit aktiver Kohle entfärbt und dreimal umkristallisiert. Die Ausbeute betrug:

Sulfamid roh: 268 g

„	1mal umkristallisiert	121 g;	F = 175,0 — 175,5°
„	2 „ „	97 g;	F = 175,1 — 176,1°
„	3 „ „	80,5 g;	F = 175,8 — 176,0°
„	5 „ „	(Probe)	F = 175,8 — 176,0°

[14]) Karol Dziewonski, Jadviga Schoenowna u. Emil Waldmann, B. 58, 1211 (1925).

Die Verluste beim Umkristallisieren sind hoch, weil erst in dieser Stufe der letzte Teil der Isomeren abgetrennt wird. Die schließlich erhaltenen Kristalle vom F = 176° stellen glasklare, zentimeterlange, derbe, an den Enden zugespitzte Säulen dar.

Abspaltung der Sulfamidgruppe:

Die Abspaltung geschah in Ansätzen von je 20 g mit je 40 cm³ 20%iger Schwefelsäure im Bombenrohr bei 185—195°, in 36 Stunden. Die Spaltung verlief quantitativ. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde zunächst mit Wasserdampf destilliert, gesammelt und dann, um jede Vorsicht zu gebrauchen, noch einmal aus einer hochwirksamen Spiralsäure destilliert. Wie die folgende Tabelle zeigt, war die Lichtbrechung aller Destillatfraktionen, innerhalb des Fehlerbereiches der Meßmethode, gleich.

Nr. der Fraktion	Gewicht g	n^{20}_D
1	13,6	1,6102
2	10,7	1,6103
3	10,2	1,6103
4	12,7	1,6103
5	9,5	1,6102
6	7,1	1,6103

Bilanz:

Einwaage:	68,9 g
Auswaage:	
Destillat	63,8 g
Rückstand	3,8 g
Verlust	1,3 g

Vorrichtung zum Bestimmen von Konstanten.

Da die Abscheidung der Stoffe in dieser Arbeit auf fein ausgestalteten physikalischen Verfahren beruht, war es notwendig, die für die Trennungen maßgeblichen Konstanten der Stoffe möglichst genau festzulegen.

Schmelz- und Erstarrungspunkt:

Die übliche Methode, Schmelzpunkte im Haarröhrchen zu bestimmen, genügt für feine Messungen nicht, da keine Gewähr besteht, daß der Inhalt des Röhrchens die gleiche Temperatur hat wie das Thermometer. Viel genauer ist das bekannte von Beckmann ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung der Schmelzpunkte, bei dem sich die Quecksilberkugel in der schmelzenden Substanz befindet und die Schmelzwärme des Stoffes einen hinreichend langsamen Anstieg der Temperatur gewährleistet. Eine für meine Zwecke vorteilhafte Ausführungsform ist in der anglo-amerikanischen Standardmethode zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen gegeben[15]). Ich

[15]) Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette. 7. Aufl., S. 296 ff. Julius Springer, Berlin 1933.

habe es jedoch vorgezogen, die gesamte Apparatur in Glas herzustellen. Mit ihr sind sämtliche Schmelz- und Erstarrungspunkte bestimmt, soweit dies nicht anders angegeben ist.

Als Thermometer diente mir in dem Bereich zwischen 0 und 100° ein in $^1/_{10}$° geteiltes, von der Thüringischen Staats-Prüfanstalt mit einem Fehler von ± 0,05° geeichtes Instrument. Da seine Eichung schon einige Jahre zurücklag, habe ich das Thermometer an vier Punkten nachgeprüft, und zwar zunächst beim Schmelzpunkt des Eises und bei dem des Glaubersalzes, der als Festpunkt zweiter Ordnung in der gesetzlichen Temperaturskala gilt und dort auf 32,36° festgelegt ist. Beide Eichungen führte ich in der oben genannten Apparatur aus. Weiter benutzte ich den, durch zahlreiche sehr genaue Messungen bekannten Siedepunkt von absolutem Äthylalkohol 78,30° und den des Wassers. Für diese Eichungen wurde das Thermometer eben soweit in den Dampfraum einer Siedevorrichtung eingeführt, wie es gewöhnlich in den Schmelzapparat eingetaucht war. Der Fehler des herausragenden Fadens wurde in der bekannten Weise berechnet aus der gemessenen mittleren Fadentemperatur. Dabei ergaben sich folgende Korrekturen:

		Korr. gegen Eichung T. S. P.	Korr. nach Abzug d. Fehler bei 0°
bei	0,00°:	— 0,08°	± 0,00
„	32,36°:	— 0,06°	+ 0,02
„	78,30°:	— 0,08°	± 0,00
„	100,00°:	— 0,11°	— 0,03

Offensichtlich war das Thermometer, seit der Eichung durch die Staatsprüfanstalt, etwas nachgealtert. Dadurch hatte sich der 0-Punkt um 0,08° nach oben verschoben. Nach Abzug dieses Fehlers ergaben sich die in der letzten Spalte aufgeführten Korrekturen, die höchstens 0,03° betragen.

Für Temperaturen unter 0° änderte ich die I.T.P.-Apparatur durch Auswechseln des Badgefäßes gegen ein entsprechend großes, unverspiegeltes Dewargefäß. Als Badflüssigkeit diente Spiritus, der durch feste Kohlensäure auf passende Temperaturen abgekühlt wurde. Als Meßinstrument diente ein von der Firma Siebert & Kühn, Kassel, eigens für diesen Zweck hergestelltes in $^1/_5$° geteiltes Stielthermometer. Die Kapillare im Stiel zwischen Kugel und Skala war besonders dünn hergestellt, um Temperaturfehler des Fadens zu mindern. Die Eichung geschah im Schmelzapparat bei den Tripelpunkten des Eises und des

Quecksilbers. Beim Erstarren und Schmelzen von Wasser und Eis betrug die Thermometerkorrektur —0,23°, beim Quecksilber (F = —38,89°) —0,09°. Für Werte zwischen beiden Punkten habe ich einen geradlinigen Verlauf der Korrektur angenommen.

Siedepunkte:

Die Bestimmung der Siedepunkte geschah in einem Kahlbaumschen Kolben, dessen Dampfabführungsrohr so von einem aufgeschmolzenen Mantel umgeben war, daß es in seiner ganzen Länge durch warmes Wasser beheizt werden konnte. Dies war nötig, weil die meisten meiner Stoffe kristallin waren. In einigen Fällen war es sogar nötig, das Rohr noch wärmer zu halten, als Wasser es erlaubt. Dann wurde Glyzerin in den Mantel gefüllt und dieses mit der Flamme warm gehalten. Der Kolben stand in einem Blechschutz, ähnlich, wie ein solcher beim Englerschen Aparat zur Bestimmung von Siedepunkten vorgesehen ist.

Zum Messen der Temperaturen wurde ein Anschützscher Satz von Thermometern verwendet, die in $^1/_5°$ geteilt und von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeicht waren. Das den Bereich von 200—250° umfassende Instrument wurde außerdem mit Naphthalin, dessen Siedepunkt (217,96°) als Festpunkt 2. Ordnung nach der gesetzlichen Temperaturskala gilt, kontrolliert. Gefunden wurde:

Korrektur der Reichsanstalt	± 0,0°
Korrektur der Nacheichung:	— 0,11°

Die Konstanten aller rein dargestellten Stoffe wurden unmittelbar nacheinander unter gleichen Bedingungen gemessen, so daß die Unterschiede in den Siedepunkten wesentlich exakter festgelegt sind, als die absoluten Werte, deren Genauigkeit durch die reichsamtliche Eichung der Thermometer begrenzt ist.

Bestimmung der Konstanten des 1-Methylnaphthalins:

An den Fraktionen 3 und 4 der auf S. 16 beschriebenen Destillation wurden im Beckmannschen Apparat Schmelz- und Erstarrungspunkt bestimmt und beide zu — 30,5° korr. gefunden. Der Schmelzpunkt weicht von den in der Literatur beschriebenen Werten zum Teil erheblich ab. Höher liegt nur der von Wendt[16]) gefundene (— 22°). Doch steht außer Zweifel, daß Wendt nach seinem Verfahren (Beseitigung des 2-Methylnaphthalins aus dem Gemisch der beiden Isomeren durch Ausfrieren und Abtropfenlassen) bestenfalls eutektisches Gemisch, nicht reines 1-Methylnaphthalin erhalten konnte. Der Schmelzpunkt von — 22°, der nach dem Darstellungsverfahren

[16]) Wendt, J. pr. /2/ 46, 317.

des Produktes nur dem 2-Ast des Schmelzdiagrammes angehören kann, beweist sogar, daß das Gemisch noch reicher an 2-Isomeren war, nämlich noch ungefähr 40% von diesen enthielt (s. Schmelzdiagramm S. 23). Auch Wichelhaus[17]), der nach dem gleichen Verfahren arbeitete und angibt, daß sein Produkt bei — 36° noch nicht kristallisiert, kann nicht reineres als eutektisches Gemisch in Händen gehabt haben. Morgan und Coulson geben als Schmelzintervall — 34 bis —31° an. Zwar zeigt das lange Schmelzintervall, daß ihr Stoff nicht ganz rein gewesen sein kann. Doch haben die Autoren offensichtlich ein sehr hochprozentiges Produkt in Händen gehabt, denn die obere Grenze des Intervalls liegt nur wenig unterhalb des von mir gefundenen Wertes.

Als Siedepunkt des 1-Methylnaphthalins fand ich im Kahlbaumschen Kolben $Kp_{760} = 244{,}32°$. Für die Lichtbrechung wurden folgende Werte ermittelt: $n_D^{35{,}0} = 1{,}61030$. Die Verbrennung ergab folgende Werte:

$C_{11}H_{10}$	Ber.	C: 92,96%	H: 7,04%
	Gef:	C: 92,84%	H: 7,13%

Reindarstellung des 2-Methylnaphthalins.

Das 2-Methylnaphthalin wurde auf zwei Wegen rein gewonnen:

a) Darstellung über das Sulfamid.
b) Durch Umkristallisieren des nach der Destillation 1 kristallisiert erhaltenen Stoffes.

a) Darstellung über das Sulfamid:

Für die Sulfonierung des 2-Methylnaphthalins verwendete ich die Vorschrift von Dziewonski, Schoenowna und Waldmann[18]), weil nach ihr anscheinend das relativ einheitlichste Reaktionsprodukt mit der 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure als Hauptbestandteil gewonnen wird. Daneben sollen allerdings auch das 2,8-Isomere und in geringem Maße höher sulfonierte Produkte entstehen. Als Ausgangsmaterial diente das durch Abschleudern gereinigte 2-Methylnaphthalin der Kristallisation 1. Aus 250 g des Kohlenwasserstoffes und 180 g konzentrierter Schwefelsäure erhielt ich nach fünfstündiger Sulfonierung und Aufarbeitung in der oben für das 1-Isomere beschriebenen Weise 180,5 g einmalig umkristallisiertes Natriumsalz der Sulfonsäure.

[17]) Wichelhaus B. **24**, 3918 (1891).
[18]) Waldmann, l. c. S. 15.

Die Chlorierung geschah wie beim 1-Isomeren. Ausbeute 70 g. Durch Umsetzen des Sulfochlorids mit konzentriertem Ammoniak entstand schließlich das Sulfamid, das in alkoholischer Lösung mit aktiver Kohle entfärbt und wiederholt umkristallisiert wurde.

Sulfamid	1mal	umkristallisiert	33,7 g;	F = 207,1—207,7°
„	2mal	„	32,0 g;	F = 208,1—209,1°
„	3mal	„	28,3 g;	F = 208,5—209,0°

Eine Probe wurde zum 4. Mal umkristallisiert; der Schmelzpunkt blieb konstant. Wie beim 1-Isomeren sind auch hier die Kristalle des reinen Sulfamids sehr groß und schön ausgebildet.

Das Sulfamid des 2-Methylnaphthalins braucht zur hydrolytischen Abspaltung des Sulfamidrestes eine höhere Temperatur, nämlich 210—220°. Der durch die Hydrolyse erhaltene kristallinische Kohlenwasserstoff wurde mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute aus 12 g:

1mal	umkristallisiert	6,6 g;	F = 34,7—35,0°
2mal	„	3,5 g;	F = 35,1—35,3°
3mal	„	2,0 g;	F = 35,1—35,3°

Die Schmelzpunkte sind im Haarröhrchen gemessen (Röhrchendurchmesser 1,9 mm, Temperaturanstieg: 0,4°/min).

Reinigung durch Kristallisation:

Das durch Destillation des Teeröls (Destillation 1) kristallisiert erhaltene (Kristallisation 1) und durch Abschleudern gewonnene 2-Methylnaphthalin läßt sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol sehr leicht in einen Stoff von denselben Eigenschaften überführen, wie er über das Sulfamid gewonnen wurde.

Das Rohprodukt wurde aus Alkohol (1 kg: 1,4 Ltr.) umkristallisiert und in der unten (s. S. 39 f.) beschriebenen Korbzentrifuge eine Stunde lang bei Zimmertemperatur (23°) und 4200 Touren geschleudert. Nach einer zweiten unter gleichen Bedingungen ausgeführten Kristallisation zeigte der Schmelzpunkt keinen Unterschied gegen den des Produktes der 1. Schleuderung, doch war das Produkt noch nicht völlig schwefelfrei. Durch ein drittes Umkristallisieren aus Alkohol (jetzt 1 kg: 1 Ltr.) konnte das 2-Methylnaphthalin auch vom Schwefelgehalt befreit werden. Das so gewonnene Produkt zeigte im Schmelzpunkt völlige Übereinstimmung mit dem über das Sulfamid gewonnenen Stoff. Um einen Fehler in der Beobachtung auszuschließen, wurden die Schmelzpunktröhrchen beider Produkte im gleichen Bad erhitzt.

Noch auf einem dritten Wege erhielt ich ein reines 2-Methylnaphthalin. Herr Turowski hat im hiesigen Institut durch fraktionierte Verteilung den Stoff erhalten und mir zur Verfügung gestellt. Auch der Schmelzpunkt dieses Produktes stimmte mit dem meiner Produkte überein. Alle drei Stoffe erwiesen sich, nach der Schwefelprobe mit Natrium von Vohl, als schwefelfrei.

Bestimmung der Konstanten.

Mit dem auf dem zweiten Wege durch Kristallisation rein erhaltenen 2-Methylnaphthalin wurden die Konstanten bestimmt.

Der Schmelz- und Erstarrungspunkt ergaben sich übereinstimmend zu 34,23° korr. Von den im Schrifttum bekannten Werten liegt nur der älteste, der von Fittig (37—38°), höher als meiner. Die Angaben späterer Autoren stimmen unter sich befriedigend überein (Wendt: F = 32,5°; Schulze: F = 32,5°; Morgan und Coulson: F = 30—32°; Meyer-Fricke: F = 32,5—33°). Da meine, auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Proben von 2-Methylnaphthalin unter sich gleich waren, und auch das Meßverfahren einen Höchstfehler von weniger als ± 0,1° besaß, ist der von mir gefundene höhere Wert als der zuverlässigste zu betrachten.

Der Siedepunkt wurde im Kahlbaumschen Kolben zu 240,96° ermittelt. Er liegt also um 3,36° tiefer als der des 1-Methylnaphthalins. Da die Messungen an beiden Stoffen unmittelbar nacheinander in derselben Apparatur erfolgten, ist der Höchstfehler dieser Differenz ± 0,05°.

Die Bestimmung der Lichtbrechung geschah für die Natrium-D-Linie im Pulfrichschen Refraktometer und ergab folgenden Wert:

$$n = 1{,}60460$$

Erstarrungspunkte der Gemische von 1- und 2-Methylnaphthalin.

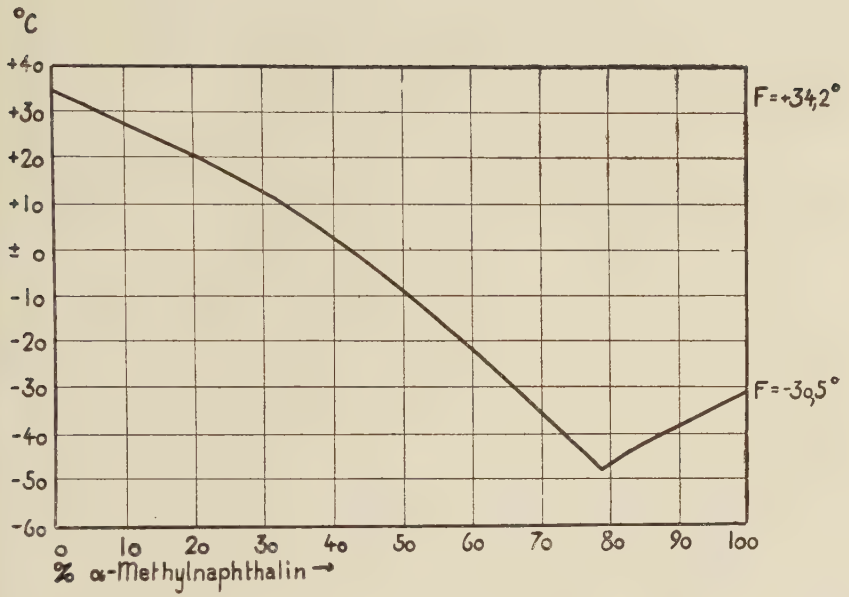
Es sollte ein Schmelzdiagramm für die Gemische von 1- und 2-Methylnaphthalin aufgestellt werden, um Mischungen unbekannten Gehaltes mit Hilfe des Schmelzpunktes definieren zu können. Voruntersuchungen ergaben, daß sich die Schmelzpunkte der Gemische, besonders der 1-reicheren, weniger genau bestimmen lassen als die Erstarrungspunkte nach dem „I. T. P"-Standard-Verfahren (s. S. 16). Die gemessenen Erstarrungspunkte stimmen mit den Schmelzpunkten nur für die beiden reinen Stoffe und für das Eutektikum genau überein, sonst liegen sie etwas tiefer. Sie sind aber reproduzierbar, und

zwar mit einem Höchstfehler von ± 0,05°, wenn man sich genau an die festgelegten Vorschriften hält. Es ergaben sich folgende Werte:

Einwaage 1-Methyl-naphthalin	Einwaage 2-Methyl-naphthalin	% 1-Methyl-naphthalin	% 2-Methyl-naphthalin	Erstarrungs-punkt
0,000 g	19,141 g	0,00	100,00	+ 34,2°
0,995 „	19,141 „	4,94	95,06	+ 30,9°
2,985 „	19,141 „	13,49	86,51	+ 24,8°
4,975 „	19,141 „	20,63	79,37	+ 19,8°
8,955 „	19,141 „	31,86	68,14	+ 10,2°
19,405 „	11,573 „	62,62	37,38	— 24,7°
12,100 „	4,270 „	73,92	26,08	— 41,2°
20,275 „	5,800 „	77,75	22,25	— 46,1°
20,275 „	5,000 „	80,22	19,78	— 46,3°
20,275 „	4,200 „	82,84	17,16	— 43,9°
20,275 „	3,400 „	85,64	14,36	— 41,9°
20,275 „	2,600 „	88,63	11,37	— 39,7°
20,275 „	1,800 „	91,85	8,15	— 36,7°
20,275 „	1,200 „	94,41	5,59	— 34,7°
20,275 „	0,600 „	97,13	2,87	— 32,6°
20,275 „	0,000 „	100,00	0,00	— 30,5°

Wertet man diagrammatisch aus, so ergeben sich die Abbildungen 4 und 5. Das obere Bild umfaßt den gesamten Konzentrationsbereich, das untere den von 75—100% 1-Methylnaphthalin in vergrößertem Maßstab. Der eutektische Punkt liegt bei — 47,6° und entspricht einem Gehalt des 1-Isomeren von 78,7%.

Morgan und Coulson haben schon früher ein Schmelzdiagramm für das Paar der beiden Isomeren mitgeteilt. Die Liquiduskurve des Diagramms stimmt grundsätzlich mit meiner überein, weicht aber in den Zahlenwerten stellenweise nicht unerheblich ab. Der Grund dafür liegt sicher zum Teil darin, daß den beiden Autoren weniger reine Stoffe zur Verfügung standen. Ein Urteil, ob das Meßverfahren der Autoren einwandfrei war, läßt sich leider nicht abgeben, weil es nicht beschrieben ist. Aus diesem Grunde halte ich es auch für nicht erwiesen, daß die Soliduslinie in dem besagten Diagramm zutrifft. Nach ihr würden die beiden Isomeren Mischkristalle bilden. Dagegen spricht aber, daß man das 2-Methylnaphthalin sehr leicht durch Kristallisation rein erhalten kann und auch, daß man bei der Ausmessung der Liquiduslinie nach dem von mir angewandten, schnellen Verfahren, bei dem bestimmt nicht genug Zeit vorhanden ist, um homogene Mischkristalle zu erhalten, einen ganz scharf ausgeprägten eutektischen Punkt findet. Berücksichtigt man die Schwierigkeiten, die bei der Festlegung der Soliduslinie eines organischen Stoffpaares auftreten,



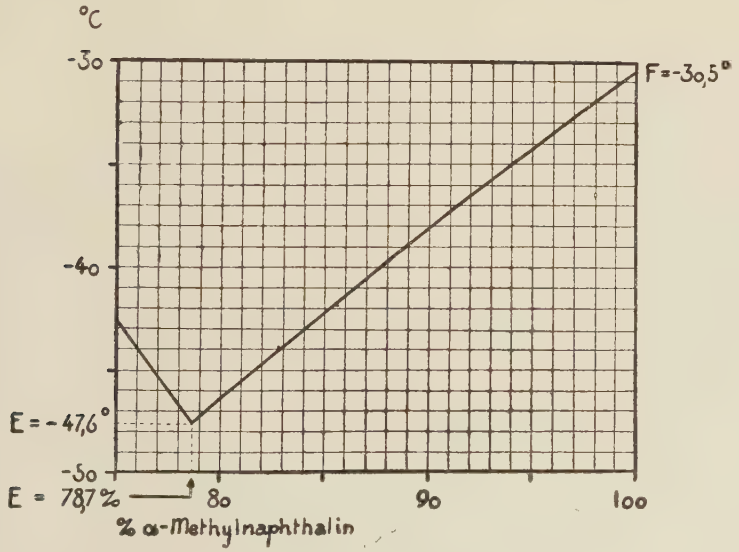


Abbildung 4 und 5.

so erscheint es möglich, daß die von Morgan und Coulson angegebene grundsätzlich nicht der tatsächlichen entspricht.

Aus meinem Diagramm kann man schließen, daß nicht nur das 2-Methylnaphthalin, sondern auch das 1-Isomere, durch Kristallisation rein erhalten werden könnte. Praktisch wird man aber zu erheblichen Ausbeuten an 1-Methylnaphthalin wegen der ungünstigen Lage des Eutektikums nur dann kommen, wenn man schon vorher das 1-Isomere auf über 90% Gehalt angereichert hat. Aber auch dann wird das Verfahren, wegen der tiefen Temperaturen, sehr unbequem sein. Technisch wird es kaum nützlich sein können.

Möglichkeit der technischen Trennung von 1- und 2-Methylnaphthalin durch fraktionierte Destillation.

Wenn man eine technische Trennung der beiden Isomeren durch Destillation ins Auge faßt, so wird man mit Rücksicht auf die hohen Siedepunkte Minderdruck vorziehen. Zur Berechnung des Aufwandes an Apparaten und Wärme für eine solche Trennung muß man die Abhängigkeit zwischen den Gehalten der flüssigen Gemische und den Zusammensetzungen der dazugehörigen Sattdämpfe unter Minderdruck kennen. Die direkte Messung dieser Abhängigkeit durch Verdampfung von Gemischen und Analyse der beiden Phasen ist nicht nur langwierig, sondern auch sehr schwierig, weil man eine Bestimmungsmethode haben müßte, welche die Gehalte mit einem Höchstfehler von ± 0,1% angibt. Man kann aber annehmen, daß zwei so nahe verwandte Stoffe sehr nahe ideale Lösungen bilden und kann unter dieser Voraussetzung aus den Dampfkurven der reinen Stoffe die Teildrücke der Gemische errechnen. Die genaue Ermittlung der Dampfdruckkurven ist bei geringen Drücken aber auch nicht einfach, weil der Druck des Dampfes an dem Punkte, wo die Thermometerkugel sitzt, auf wenige Hundertstel Millimeter bekannt sein müßte. Abgesehen davon, daß der Ablesefehler eines üblichen Quecksilberbarometers mindestens ± 0,1 mm beträgt, bringt das Druckgefälle in der Siedeapparatur zwischen den Punkten der Temperatur- und der Druckmessung unter Minderdruck erhebliche Fehler in die absolute Bestimmung. Viel genauer kann man die relative Lage der Siedepunkte beider Stoffe zueinander in folgender Weise festlegen:

In zwei gleichen Siedeapparaten, die an eine gemeinsame Saugleitung angeschlossen sind ,destilliert man die Stoffe mit gleicher Geschwindigkeit und ermittelt dabei die Siedetemperaturen und den Druck. Dann vertauscht man die Stoffe in beiden Apparaten und wiederholt die Bestimmung unter möglichst gleichen Bedingungen.

Man erhält so für den Stoff A zwei abgelesene Siedetemperaturen a_1 und a_2 und für den Stoff B entsprechend b_1 und b_2. Die beiden Werte für den Stoff A sind nicht gleich und ebenso nicht für B. Sie weichen voneinander ab, weil das erste Thermometer eine Korrektur x und das zweite eine Korrektur y haben mag, und weil durch eine nicht ablesbare Druckdifferenz zwischen beiden Versuchen der Siedepunkt sich um z^0 verschoben haben kann. Der Wert z darf für beide Stoffe als gleich angenommen werden, da er auf die gleiche kleine Druckdifferenz zurückgeht und die Druck-Temperatur-Abhängigkeit beider Stoffe sehr ähnlich ist. Wenn a und b die wahren Siedepunkte beim Druck des 1. Versuches darstellen, dann ist

1) $a_1 = a - x$ 2) $b_1 = b - y$
3) $a_2 = a - y - z$ 4) $b_2 = b - x - z$

Subtrahiert man Gleichung 1 von 4 und 2 von 3:

5) $b_2 - a_1 = b - a - z$ 6) $a_2 - b_1 = a - b - z$

Subtrahiert man Gleichung 5 von 6, so erhält man:

$$(a_2 + a_1) - (b_1 + b_2) = 2a - 2b$$

Dividiert man durch 2, so ergibt sich schließlich die Differenz der wahren Siedepunkte als die Differenz der für den Stoff a und den Stoff b gefundenen Mittelwerte der Ablesungen:

$$\frac{a_1 + a_2}{2} - \frac{b_1 + b_2}{2} = a - b$$

Hat man ebenso bei anderen Drücken die Siedetemperaturen und ihre Differenzen bestimmt, so kann man zunächst ein Druck-Temperatur-Diagramm für den Stoff A zeichnen und dann im Abstand der ermittelten Differenzen die Kurve für den Stoff B daneben legen. Beide Kurven enthalten zwar den Fehler ungenauer absoluter Bestimmung, aber beide in sehr nahe gleichem Maße. Infolgedessen sind auch die Drücke, die man für gegebene Temperaturen aus ihnen abliest, zwar mit einem nicht unbeträchtlichen absoluten Fehler behaftet, relativ aber nahezu richtig.

Die Messungen an 2- und 1-Methylnaphthalinen ergaben folgende Werte:

Druck mm Hg	Kp 2-Methyl-naphthalin	Kp 1-Methyl-naphthalin	Differenz
10,5 mm	105,91°	108,51°	2,60°
14,0 „	112,22°	114,86°	2,64°
19,0 „	119,70°	122,39°	2,69°

Die gemessenen Werte wurden nach der Dühringschen Regel verdichtet unter Benutzung von Hexan als Vergleichsstoff. Daraus ergaben sich folgende Zahlen:

1) Druck in mm	Kp 2-Methylnaphthalin in °C	2) Druck in mm	Kp 1-Methylnaphthalin in °C
19,06	122,50	18,97	119,70
17,95	121,00	18,23	118,70
17,22	120,00	17,39	117,60
16,35	118,70	16,70	116,60
15,29	117,00	16,10	115,70
14,70	116,00	15,05	114,00
13,83	114,50	14,48	113,00
12,74	112,60	13,83	111,90
11,67	110,70	12,74	110,00
11,01	109,50	11,87	108,50
10,21	108,00	11,04	107,00
		10,50	106,00

Daraus läßt sich im Temperaturbereich von 110—119° das Verhältnis beider Dampfdrücke errechnen:

$$\frac{P_{1\text{—Methylnaphthalin}}}{P_{2\text{—Methylnaphthalin}}} = 0{,}8955$$

Mit Hilfe dieses Wertes erhält man die Teildrücke von Gemischen in bekannter Weise durch Multiplikation der Drücke der Stoffe mit den Molenbrüchen.

Gehalt an 2-Methylnaphthalin in Gemischen mit 1-Methylnaphthalin beim Sieden unter 15 mm Druck:

x = Gehalt an 2-Methylnaphthalin in der Flüssigkeit
y = „ „ „ im Dampf

x	y	x	y
0,05	0,05553	0,60	0,6261
0,10	0,1107	0,70	0,7227
0,12	0,1322	0,80	0,8172
0,15	0,1647	0,85	0,8636
0,20	0,2182	0,87	0,8818
0,30	0,3235	0,8898	0,9000
0,40	0,4269	0,90	0,9095
0,50	0,5277	0,925	0,9323
		0,9445	0,9500

Nach dem von Lewis angegebenen Verfahren kann man aus dieser Tafel errechnen, welche Zahl an theoretischen Böden eine Säule haben

und wie groß das Rücklaufverhältnis sein muß, wenn man ein bestimmtes Gemisch beider Stoffe auf einen erstrebten Gehalt anreichern will. Die Formel von Lewis lautet:

$$\frac{dx}{dn} = (y_n - x_n) - \frac{1}{R_{n+1}} (y_e - y_n)$$

Darin sind:
x_n, y_n die Gehalte in Flüssigkeit und Dampf
R_{n+1} der Rücklauf
y_e der erstrebte Gehalt des Produktes.

Die notwendige Bodenzahl ergibt sich dann als $\int_{X_1}^{X_2} \frac{dn}{dx}$ ein Integral, das man am besten graphisch auswertet.

Ich habe zwei Fälle angenommen:
1. Anreicherung von 10% 2-Methylnaphthalin auf 90%;
2. von 5 auf 95%.

Im ersten Falle ist der Mindestrücklauf, der mit einer Säule von unendlich vielen Böden aufzuwenden wäre:

$$R_{n+1} = \frac{y_e - y_n}{y_n - x_n} = 76$$

Würde man das Rücklaufverhältnis auf 1 : 100 erhöhen, so müßte nach der Gleichung von Lewis die Säule 45 theoretischen Böden gleichwertig sein.

Im zweiten Falle beträgt das Mindestrücklaufverhältnis 1 : 168; bei einer Steigerung auf 1 : 200 werden 109 theoretische Böden gefordert. Insgesamt würde also die nahezu vollständige Trennung von 1- und 2-Methylnaphthalin mit einer Säule von ungefähr 100 praktischen Böden durchzuführen sein, aber einen großen Wärmeaufwand erfordern, denn man müßte der Größenordnung nach 100mal mehr verdampfen, als man als Erzeugnis gewinnen kann. Sehr viel günstiger würden allerdings die Bedingungen werden, wenn man sich damit begnügen würde, aus dem natürlichen Gemisch, das die 1- und 2-Komponenten etwa im Verhältnis 1 : 3 enthält, das 2-Methylnaphthalin in nicht vollständiger Ausbeute gewinnen wollte. Rechnet man, daß man bis auf einen Gehalt von 30% im Rückstand abdestillieren würde und dabei ein Produkt von 95% erhalten möchte, so ist das Mindestrücklaufverhältnis am Schluß 1 : 28 und das mit einer hoch wirksamen Säule aufzuwendende etwa 1 : 40. Ein solches Rücklaufverhältnis erscheint technisch durchaus tragbar.

3. Trennung der Untergruppe Naphthalin.

Bei der Destillation des Rohstoffes waren, nach kleinen Vorläufen (1,098 kg), hochschmelzende Naphthalinfraktionen erhalten worden (3,613 kg). Vorversuche an künstlichen Gemischen aus reinem Naphthalin und bekannten Fremdstoffen, Nitrobenzol und p-Dibrombenzol, hatten ergeben, daß sich hochschmelzende, blättrige Kristalle am besten durch Pressen in der Wärme von Ölen abtrennen lassen [19]). Dies Verfahren wird bekanntlich in der Technik seit langem benutzt, um Naphthalin rein zu gewinnen. Entsprechend erhielt ich aus den Naphthalinfraktionen mit Hilfe einer Warmpresse (s. unten S. 41) den nahezu reinen Kohlenwasserstoff.

Die Preßöle bildeten zusammen mit den Vorläufen aus den Destillationen 1 und 2 und dem Öl aus der Destillation 2 (nach der Tafel I) das Ausgangsgemisch für die Destillation 4 (3,189 kg). Wegen der verhältnismäßig geringen Menge versprach eine hohe Säule keinen besonderen Nutzen. Ich habe daher für diese Trennung eine nur 1,40 m hohe Kolonne von 4 cm Durchmesser, die mit isodiametrischen Glasringen (Höhe 4 mm) gefüllt war, verwendet. Unter 11 mm Druck und einem Rücklaufverhältnis von 1 : 12 wurden im Laufe von 72 Stunden folgende Fraktionen erhalten:

Nr. der Fraktion	Menge kg	Menge %	Kp_{760} in °C	F in °C	n_D^{35}
1	0,3445	17,1	175,0	unter — 70	1,52896
2	0,1288	23,5	184,4	— 11	1,53843
3	0,1595	31,5	203,2	+ 63	1,55384
4	0,2708	44,9	217,3	+ 49	1,54935
5	0,1963	54,6	219,2	unter — 70	1,53791
6	0,2528	67,4	224,0	— 35	1,53740
7	0,1471	74,6	230,6	— 9	1,56605
8	0,3489	92,0	236,2	+ 6	1,57698
9	0,2202	100,0	238,0	+ 10	1,58451

Bilanz der Destillation 4:

Einwaage:	3,189 kg
Auswaage:	
Destillat	2,069 kg
Rückstand	0,873 „
Verlust	0,247 „

[19]) Das Umkristallisieren aus Lösungsmitteln ist noch wirksamer, aber bei großen Mengen unbequemer.

An den Konstanten erkennt man die Fraktion 3 und 4 als die des Naphthalins, während von Fraktion 7 an offensichtlich das 2-Methylnaphthalin als wesentlicher Bestandteil auftritt. Eine Untersuchung der Bodenkörper bestätigte diese Annahme.

Die Fraktionen 5 und 6 zeichnen sich nicht nur durch niedrige Schmelzpunkte, sondern auch durch eine auffallend niedrige Brechung aus. Wenn auch mengenmäßig diese Fraktionen nur einen geringen Bruchteil (0,4491 kg) des ursprünglich angewandten Rohgemisches (50,343 kg) ausmachen, so habe ich doch versucht, ob durch weitere Destillationen (5 und 6) noch auffallende Komponenten zu finden wären. Vermuten könnte man hier das in Teer noch nicht aufgefundene Pentamethylbenzol vom Kp = 230°. Da eine Probe bei der Behandlung mit Alkali eine Volumenverminderung zeigte, wurden zunächst durch dreimalige Waschung mit 20%iger Natronlauge und Nachwaschen mit Wasser die sauren Bestandteile entfernt. Durch Ansäuern der Lauge wurden so 112 g Phenole nachgewiesen. 269,4 g des vorbereiteten Materials bildeten die Ausgangsmenge für die Destillation 5. Ich verwandte eine Spiralsäule aus Glas [20]) und erhielt unter einem Druck von 11 mm, im Laufe von 125 Stunden, folgende Fraktionen:

Nr. der Fraktion	Menge g	Menge %	F in °C	n^{20}_D
1	9,2	3,5	+ 31	1,5749
2	14,4	9,0	+ 25	1,5737
3	18,6	16,0	+ 1	1,5600
4	15,3	21,9	unter — 70	1,5462
5	9,8	25,6	„	1,5401
6	11,9	30,1	„	1,5392
7	12,2	34,8	„	1,5371
8	9,5	41,4	„	1,5377
9	10,6	42,4	„	1,5368
10	10,7	46,5	„	1,5379
11	10,2	50,3	„	1,5379
12	9,8	54,0	„	1,5394
13	9,8	57,8	„	1,5410
14	9,0	61,2	„	1,5449
15	10,0	65,0	„	1,5459
16	9,2	68,5	— 36	1,5444
17	8,8	71,9	— 19	1,5503
18	9,7	75,7	— 12	1,5540
19	11,2	79,8	+ 1	1,5593
20	12,0	84,4	+ 3	1,5622
21	14,2	89,8	+ 7	1,5643
22	12,5	94,3	+ 9	1,5600
23	11,5	98,8	+ 4	
Rückst.	2,5	100,0		

[20]) l. c. Fußnote 8 S. 4.

Wieder wurden am Anfang naphthalinreiche Fraktionen und am Schluß solche mit überwiegendem Gehalt an 2-Methylnaphthalin gewonnen, wie durch Isolierung der Bodenkörper und Mischschmelzpunkte mit den reinen Stoffen festgestellt wurde. In der Mitte ist jedoch ein ziemlich breites Gebiet (Fraktionen 4—15) nicht erstarrender Stoffe mit geringer Brechung. Dieser Abschnitt wurde nochmals vereinigt und erneut unter gleichen Bedingungen destilliert (Destillation 6). Die Siedepunkte und Brechungen der erhaltenen Fraktionen zeigen einen deutlichen Haltepunkt bei 3, 4 und 5, jedoch gelang es durch Abkühlen nicht, Kristalle zu erhalten.

Nr. der Fraktion	Menge g	Menge %	Kp_{760} in °C	n^{20}_D
1	14,4	10,1	226,6	1,5459
2	8,7	16,6	225,0	1,5389
3	14,2	27,0	227,1	1,5370
4	15,6	37,9	227,3	1,5368
5	9,6	45,1	227,9	1,5368
6	20,2	56,7	229,1	1,5368
7	9,0	66,2	229,3	1,5370
8	14,2	71,3	230,7	1,5390
9	10,3	84,0	233,0	1,5402
10	8,3	90,0	—	1,5446
11	10,6	97,5	236,2	1,5544
12	3,4	100,0	—	1,5630

Wegen des bekanntlich nicht unbeträchtlichen Schwefelgehaltes der Teeröle war zu prüfen, ob in diesen Fraktionen Schwefelabkömmlinge angereichert waren. Die Schwefelbestimmungen ergaben:

Nr. der Fraktion	Gehalt: % Schwefel	% Thinonaphthen
2	0,79	3,3
4	0,69	2,9
7	0,66	2,8
		% Methylthionaphth.
9	1,91	8,8
10	2,90	13,4
11	3,26	15,1

Qualitativ wurde das Thinophthen in der Fraktion 1, nach dem Verfahren von Weißgerber und Kruber[21]), durch Oxydation mit Hydroperoxyd zu seinem Sulfon, nachgewiesen (F = 142°).

[21]) Weißgerber u. Kruber, B. 53, 1551 (1920).

Da bei der Fraktion 7 der Schwefelwert ein Minimum durchläuft und dann wieder stark anwächst, ist anzunehmen, daß in den höher siedenden Fraktionen Methyltionaphthen vorliegt. Damit stimmt überein, daß die Fraktion 11 bei der Oxydation mit Hydroperoxyd im Gegensatz zur Fraktion 1 kein festes Sulfon ergab. Deshalb sind in der Tabelle von Fraktion 9 ab die Gehalte auf Methylthionaphthen berechnet.

Die vollständige Analyse der Fraktionen ergab:

C: 90,45% H: 8,93% S: 0,69%

Unter Berücksichtigung des Gehaltes an Thionaphthen kann man aus der Verbrennnung die C,H-Werte für die Kohlenwasserstoffe in dieser Fraktion errechnen:

C: 91,04% H: 9,06%

Nach dem Siedepunkt der Fraktion kann man vor allen Dingen mit der Anwesenheit folgender Stoffe rechnen: Hydrierte Monomethylnaphthaline (möglich 4 Isomere $C_{11}H_{14}$ C: 90,41%; H: 9,59%), Pentamethylbenzol ($C_{11}H_{16}$ C: 89,19%; H: 10,81%) und in geringer Menge Naphthalin ($C_{10}H_8$ C: 93,76%; H: 6,24%) und Methylnaphthalin ($C_{11}H_{10}$ C: 92,96%; H: 7,04%). Nach der Analyse sind die hydrierten Methylnaphthaline vermischt mit kleinen Anteilen unhydrierter Produkte (etwa 20%) am wahrscheinlichsten. Wenn man Pentamethylbenzol als wesentlichen Bestandteil mit annimmt, so müßte der Gehalt an Aromaten höher sein (etwa 30%). Der Gehalt an Aliphaten ist jedenfalls gering, da die Öle zum größten Teil sulfurierbar sind.

Insgesamt ergab sich für die Untergruppe Naphthalin folgende Bilanz:

Vorlauf	0,590 kg
Berechnete Menge Naphthalin	3,161 „
Nachlauf	2,349 „
	6,100 kg

Im Betrag „Nachlauf" sind außer den tatsächlich angefallenen Naphthalinfraktionen auch die Öle enthalten, die als Verunreinigung in abgeschiedenen Naphthalinen und in den in dieser Untergruppe auftretenden 2-Methylnaphthalinen enthalten sind.

III. Trennung der Gruppe 3.

Aus den Fraktionen 38—48 der Destillation 1 konnte Diphenyl durch Abschleudern bei zunächst gewöhnlicher, dann bis 67° steigender Temperatur nahezu rein gewonnen werden. Das geschleuderte Gut zeigte einen Erstarrungspunkt von 68,4° (Diphenyl F = 68,71° korr.). Die Identität wurde durch Mischschmelzpunkt und Verbrennung bewiesen:

$C_{12}H_{10}$	Ber.:	C 93,5%	H 6,5%
	Gef.:	C 93,5%	H 6,5%

Aus einem durch dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol und nachfolgendes Destillieren im Vacuum, gereinigten Produkt ermittelte ich in der oben beschriebenen Weise (s. S. 16) sorgfältig den Schmelz- und den Siedepunkt. Gefunden wurde für den Siedepunkt $Kp_{760} = 255{,}70°$, für Schmelz- und Erstarrungspunkt übereinstimmend 68,71° korr. Von den im Schrifttum bekannten Werten ist der von Fittig (70,5°) bestimmt zu hoch, denn alle späteren Messungen liegen erheblich tiefer:

Jacquerod + Wasmer:	F = 69,0° [22])
Washburn + Read:	F = 68,95° [23])
Block:	F = 68,85° [24])

Auch meine Messungen lagen zunächst einige Zehntelgrade höher als oben angegeben, solange ich sie nämlich durch teilweises Erstarrenlassen und folgendes Aufschmelzen im Schmelzpunktapparat ermittelte. Bei dem Erstarren wenig unterkühlter Schmelzen bildet das Diphenyl sehr große Kristalle aus, die bei dem folgenden Aufschmelzen zu wenig Oberfläche haben, um zuverlässig die Gleichgewichtstemperatur zu geben. Die Schmelzen sind so immer um einige Zehntelgrade überhitzt und die Haltepunkte in der Temperatur-Zeit-Kurve nicht scharf. Genaue Haltepunkte erreicht man aber, wenn man etwa $^2/_3$ der Probe eben aufschmilzt und das letzte Drittel in fein gepulvertem Zustand zugibt. So ist mein Wert ermittelt, den ich als den richtigen ansehe.

Aus dem zweiten Gebiet kristallinischer Fraktionen der Destillation 1 konnten durch Abschleudern Kristalle gewonnen werden, die nach den C-H-Werten der Verbrennung Dimethylnaphthalin vorstellten:

---

[22]) Jacquerod u. Wasmer, B. 37, 2532.
[23]) Washburn, Read, Am. Soc. 41, 729.
[24]) Block, Ph. Ch. 78, 397.

$C_{12}H_{12}$	Ber.:	C 92,31%;	H 7,69%
	Gef.:	C 92,40%;	H 7,61%

Beim Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol-Gemisch (1 : 2) erwiesen sich die Kristalle aber als nicht einheitlich, denn in der Folge der Kristallisationen stieg der Schmelzpunkt und blieb erst von der dritten an konstant bei 110° (gemessen im Haarröhrchen). Die Verbrennung des Stoffes ergab Werte, die auf ein Dimethylnaphthalin stimmen:

$C_{12}H_{12}$	Ber.:	C 92,41%	H 7,69%
	Gef.:	C 92,40%	H 7,70%

Von den bekannten Dimethylnaphthalinen sind alle, die in der α-Stellung eine CH_3-Gruppe besitzen, bei Zimmertemperatur flüssig. Nur die zweimal in β-Stellung substituierten zeigen hohe Schmelzpunkte um 100°. Der Wert 110° stimmt mit dem des im Teer bereits nachgewiesenen 2,6-Dimethylnaphthalins [25]) überein. Es ist also in dem Gemisch 2,6-Dimethylnaphthalin vorhanden. Als Begleiter kommen zunächst in Frage: die beiden anderen festen Isomeren, nämlich das 2,3- und das 2,7-Dimethylnaphthalin. Wie unten gezeigt wird, scheidet aber das 2,3-Isomere aus, da es erst in erheblich höher siedenden Fraktionen auftritt. So bleibt als zweiter Bestandteil des festen Gemisches aus der Schleuder nur das 2,7-Dimethylnaphthalin übrig. Seine Menge muß im Vergleich zum 2,6-Isomeren recht beträchtlich sein, denn man kann dieses beim Umkristallisieren nur mit mäßigen Ausbeuten erhalten. (Aus 1 kg Rohprodukt 128 g reines 2,6-Dimethylnaphthalin.) Dieser Schluß setzt voraus, daß die Löslichkeiten beider Stoffe etwa gleich sind. Das ist aber zu erwarten, da die beiden Isomeren nahe beieinander liegende Schmelzpunkte besitzen (2,7-Dimethylnaphthalin: F = 96—97°) [26]).

An einer viermal umkristallisierten Probe des 2,6-Dimethylnaphthalins bestimmte ich die Konstanten:

$F = 110{,}18°$ korr. (im Beckmannapparat).
$Kp_{760} = 261{,}93°$ korr.

Nachdem geklärt war, welche Stoffe durch die Destillation 1 kristallinisch erhalten waren, wurden alle zunächst durch Abnutschen vom größten Teil des Öls befreit (Kristallisation 4). Aus den beiden Stoffgebieten konnten so 1,654 kg Diphenyl (Erstarrungspunkt 60,2°) und 2,986 kg feste Dimethylnaphthaline (Erstarrungspunkt 61,2°) gewonnen werden. Beide Zwischenprodukte wurden 60 Minuten lang

[25]) Weißgerber u. Kruber, B. 52, 355.
[26]) Weißgerber u. Kruber, B. 52, 364.

mit 4200 Umdrehungen/min. bei Zimmertemperatur geschleudert. Die Erstarrungspunkte der so gewonnenen Produkte lagen bei 67,9° (Diphenyl) und 71,6° (Dimethylnaphthaline). Die folgenden Bilanzen geben die Mengen wieder:

1. Diphenyl

Einwaage:	1,654 kg
Auswaage:	
geschleudertes Produkt	1,258 kg
abgeschleudertes Öl	0,323 „
Verlust	0,073 „
	1,654 kg

2. feste Dimethylnaphthaline

Einwaage:	2,986 kg
Auswaage:	
geschleudertes Produkt	1,398 kg
abgeschleudertes Öl	1,451 „
Verlust	0,137 „
	2,986 kg

Die vereinigten Öle sämtlicher Fraktionen wurden dann durch die Destillation 7 erneut getrennt.

Als Vorrichtung diente dabei die für die Destillation 3 beschriebene Säule (s. S. 11) von 8 m Höhe und 4 cm Weite. Auch die Trennungsbedingungen waren die gleichen. Folgende Fraktionen fielen an:

Nr. der Fraktion	Menge kg	Menge %	Kp_{760} in °C	F in °C	n_D^{35}
1	0,0920	1,2			
2	0,4140	6,6	244,0	— 53	1,60134
3	0,2320	9,5		— 47	
4	0,2185	12,4	244,6	+ 20	1,56488
5	0,2281	15,3		+ 37,8	
6	0,2703	18,8	255,2	+ 43,0	1,58661
7	0,2943	22,6		+ 41,6	
8	0,2924	26,4	256,7	+ 33,8	1,59316
9	0,2802	30,0		+ 4,4	
10	0,2630	33,5	258,7	— 28	1,58852
11	0,1481	35,3		+ 22,0	
12	0,1302	37,0	260,8	+ 30,0	1,58779
13	0,2116	39,9		+ 35,4	
14	0,1883	42,2	261,8	+ 37,8	1,59088
15	0,2063	44,8		+ 35,0	
16	0,1972	47,4	262,3	+ 34,0	1,59425

Nr. der Fraktion	Menge kg	Menge %	Kp_{760} in °C		F in °C	n_D^{35}
17	0,3560	51,9			+ 29,6	
18	0,3020	55,8	262,6		+ 28,0	1,59389
19	0,4067	61,1			+ 21,0	
20	0,1769	63,5	263,6		+ 2,4	1,59325
21	0,1360	65,0		unter	— 56	
22	0,1515	67,2	264,3	„	— 70	1,59471
23	0,3924	72,3		„	— 70	
24	0,3851	77,2	265,2	„	— 70	1,59788
25	0,2984	81,2		„	— 70	
26	0,2568	84,5	265,7	„	— 70	1,59688
27	0,2873	88,1			+ 20,2	1,59380
28	0,1065	89,4	268,4		+ 50,0	
29	0,1820	91,8			+ 57,7	1,58943
30	0,2863	95,8	272,3		+ 29,8	1,58979
31	0,2344	98,7			+ 66,8	
32	0,0797	100,0	276,0		+ 66,0	1,60786

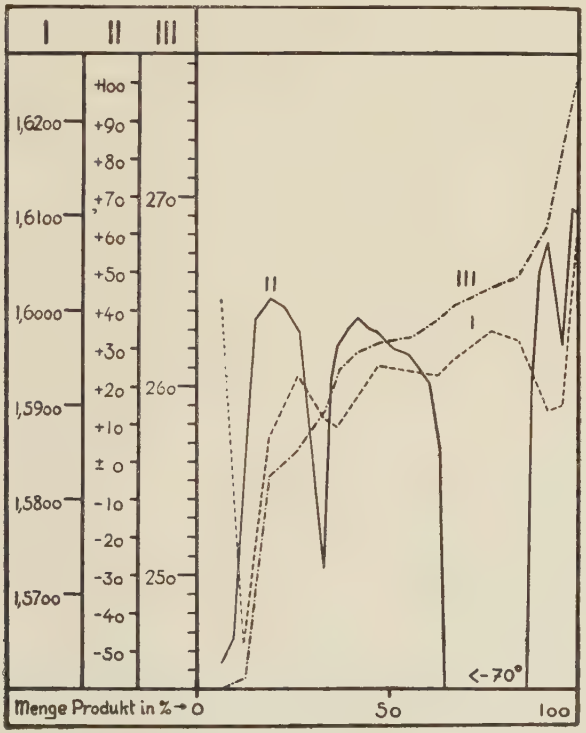


Abbildung 6.

In dem Diagramm (Abb. 6) erkennt man in der ausgezogenen Schmelzkurve als erstes Maximum das des Diphenyls. Nach einem schmalen, tiefen Minimum steigt die Kurve wieder auf einen Höchstwert, der zu den festen Dimethylnaphthalinen gehört. Hier ist auch in der Siedekurve ein deutlicher Haltepunkt vorhanden. Es folgen dann Fraktionen, in denen keine Kristalle erhalten werden konnten. In diesem Bereich steigt der Siedepunkt nur langsam an. Sehr wahrscheinlich ist hier die Hauptmenge der in 1-Stellung substituierten Methylnaphthaline zu suchen. Die Verbrennung von Proben aus diesem Stoffgebiet ergab für Dimethylnaphthalin stimmende Werte:

$C_{12}H_{12}$ Ber.: C 92,31%; H 7,69%
Gef.: C 92,26%; H 7,68%

Für das folgende, scharf ausgeprägte, schmale Maximum war zunächst der ursächliche Stoff nicht bekannt. Im Laufe der Untersuchung zeigte es sich, daß 2,3-Dimethylnaphthalin vorlag. Das letzte Maximum schließlich gehört dem Acenaphthen an. Für die Brechungslinie ist charakteristisch, daß sie überall da, wo die Siedelinie flacher wird, Maxima aufweist, und dort, wo diese in der Steigerung zunimmt, Minima zeigt. Die hohen Brechungen gehören zu den wasserstoffärmsten, aromatischen Stoffen, die insgesamt, mengenmäßig, bei weitem vorherrschen. Da, wo Siedepunktslücken in dieser an Zahl beschränkten Reihe auftreten, werden die Gehalte an mehr oder minder gesättigten, niedrig brechenden Stoffen merklich. Diese niedriger brechenden Stoffe gehören bestimmt vielen Reihen an (Paraffinen, Hydroaromaten verschiedener Art), bestehen daher aus relativ zahlreichen Einzelindividuen, deren Siedepunkte sich ohne große Lücken über die ganze Temperaturskala verteilen, ähnlich wie es bei den Kohlenwasserstoffen des Erdöls der Fall ist.

Aus den kristallinischen Fraktionen 4—8 (Kristallisation 6) konnten, wie oben bei Kristallisation 4 beschrieben, noch 0,412 kg Diphenyl gewonnen werden.

Die erste Gruppe der festen Dimethylnaphthalinfraktionen (A) ließ sich in derselben Weise verarbeiten, wie die festen Dimethylnaphthaline aus der Destillation 1. Erhalten wurde wieder 2,6-Dimethylnaphthalin neben einer wesentlich größeren Menge eines festen Gemisches, das sich durch Kristallisation nicht trennen ließ. Alle Bemühungen, die flüssigen Fraktionen 21—26 durch Abkühlen auf verschiedene tiefe Temperaturen, bis hinab zum Sublimationspunkt des Kohlendioxyds (— 78°) zum Erstarren zu bringen, scheiterten. Auch Impfen mit den Kristallen der Nachbarfraktion brachte keinen Erfolg. Vielleicht hätte Impfen mit den α-substituierten Dimethylnaph-

thalinen glücken können, doch habe ich, mit Rücksicht auf die Unsicherheit des Erfolges und die geringe Zugänglichkeit dieser Stoffe, darauf verzichtet.

Die Fraktionen 27—29 erstarrten schon bei Zimmertemperatur zu festen Blöcken, deren großblättrige Struktur darauf schließen ließ, daß ein einzelner Stoff in hoher Konzentration vorlag. Durch Absaugen der öligen Anteile auf der Nutsche und durch Umkristallisieren aus Alkohol-Benzol-Gemisch (10 : 1) ließ sich der Stoff leicht reinigen.

111,8 g ergaben:

1 mal	umkristallisiert	96,7 g	vom F = 103,3—104,1°
2 mal	„	82,5 g	vom F = 104,2—104,8°
3 mal	„	71,7 g	vom F = 104,3—104,8°

Eine zum vierten Mal umkristallisierte Probe änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Das reinste Produkt gab, im Beckmannschen Apparat gemessen, als Schmelzpunkt und als Erstarrungspunkt 104,11° korr. Als Siedepunkt wurde im Kahlbaumschen Kolben bestimmt: $Kp_{760} = 269{,}19°$. Die Verbrennung zeigte einen auf ein Dimethylnaphthalin stimmenden Wert:

$C_{12}H_{12}$	Ber.:	C 92,31%;	H 7,69%
	Gef.:	C 92,15%;	H 7,64%

Von den drei festen Dimethylnaphthalinen kommt, nach dem Schmelzpunkt, nur das 2,3-Isomere in Betracht[27]).

Die Fraktionen 31 und 32 waren zu festen Blöcken aus fein kristallinen Nadeln erstarrt. Durch Abtrennen der festen Anteile und Umkristallisieren aus Alkohol-Benzol-Gemisch (3 : 1) ließ sich leicht reines Acenaphthen gewinnen.

161,1 g ergaben:

1 mal	umkristallisiert	131,5 g	vom F = 93,3—94,0°
2 mal	„	123,7 g	vom F = 93,5—94,0°
3 mal	„	118,5 g	vom F = 93,5—94,0°

Die Identifizierung geschah durch Mischschmelzpunkt und Verbrennung:

$C_{12}H_{10}$	Ber.:	C 93,5%;	H 6,5%
	Gef.:	C 93,5%;	H 6,5%

An dem Reinprodukt wurde im Beckmannschen Apparat Schmelz- und Erstarrungspunkt gefunden zu 91,44° korr. Als Siedepunkt wurde im Kahlbaumschen Kolben gemessen:

$Kp_{760} = 277{,}67°$ korr.

---

[27]) 2,3-Dimethylnaphthalin F = 105° (Weißgerber u. Kruber, B. 52, 370).

Bilanz der 3. Gruppe:

1. Öle aus dem Diphenyl (zur Gruppe 2 gehörig)	0,845 kg
2. Berechnete Menge Diphenyl	2,794 „
3. Berechnete Menge Dimethylnaphthaline	8,475 „
4. Berechnete Menge Azenaphthen	0,330 „
5. Rückstand der Destillation 7	1,308 „
	13,752 kg

Vorrichtungen zum Trennen fester und flüssiger Stoffe.

Im Verlaufe dieser Arbeit fielen wiederholt feste Stoffe in so großen Mengen an, daß ihre Reinigung durch Umkristallisieren für Laboratoriumsverhältnisse unbequem gewesen wäre. Deshalb habe ich es vorgezogen, die aus den Fraktionen sich abscheidenden festen Stoffe durch eine möglichst vollständige Abtrennung der öligen Anteile zu reinigen. Dies Verfahren führt allerdings nur dann befriedigend zum Ziel, wenn man einerseits die Lehren der heterogenen Gleichgewichte sorgfältig berücksichtigt, und andererseits Vorrichtungen verwendet, die es gestatten, das Öl bis auf geringe Reste aus den Kristallen zu entfernen.

Theoretisch betrachtet kann man nur dann reine Kristalle aus einer Schmelze erhalten, wenn keine Mischkristalle vorliegen. Bei den von mir abgeschiedenen Stoffen konnte eine Mischkristallbildung nie sicher festgestellt werden. Sie könnte vorliegen zwischen dem Naphthalin und dem 2-Methylnaphthalin einerseits und dem sie in geringer Menge begleitenden Thionaphthenen andererseits. Es lassen sich nämlich die genannten Kohlenwasserstoffe nicht leicht durch Umkristallisieren von Schwefel befreien, obgleich die anfängliche Menge an Thionaphthenen so gering ist, daß sie schon durch einmaliges Umkristallisieren aus Lösungsmitteln beseitigt sein müßten, wenn sie nicht ins Kristallgitter der Kohlenwasserstoffe eingebaut würden. Behauptet wird, wie oben schon erwähnt, daß das 2-Methylnaphthalin mit dem 1-Isomeren auch Mischkristalle bildet. Nach meinen Erfahrungen ist dies aber sehr unwahrscheinlich, denn man erhält das 2-Methylnaphthalin aus Schmelzen verschiedener Konzentration in praktisch gleichen hohen Reinheitsgraden [28]).

Wichtig ist weiter, daß die Abtrennung der Kristalle aus Schmelzen bei einer Temperatur vorgenommen wird, die oberhalb der eutektischen liegt. Dies zwingt dazu, die Vorrichtungen für die Trennung auf bestimmte Temperaturen einzustellen, d. h., sie heizbar zu machen.

[28]) Siehe hierzu auch Schmelzdiagramm S. 23.

Um eine möglichst hohe Ausbeute an möglichst reinem Stoff zu erhalten, verfährt man am besten so, daß man zunächst die Schmelze eben oberhalb des eutektischen Punktes in fest und flüssig trennt und dann langsam, unter fortwährendem Abtrennen des Öles, bis dicht unter den Schmelzpunkt des Stoffes vorwärmt. Dann wird allmählich ein an dem Stoff reiches Öl das daran arme verdrängen.

Als Vorrichtugen zum möglichst vollständigen Trennen in fest und flüssig sind die Zentrifuge und die Presse bewährt. Die erste ist einfacher in ihrer Anwendung und gibt dann gute Wirkungen, wenn ein fließbarer Kristallbrei vorliegt, während die Presse bei starren Massen überlegen ist. Beide Apparate habe ich angewandt, und zwar in einer beheizbaren Form, die ich im Folgenden näher beschrieben habe:

Beschreibung der Zentrifuge (siehe Abb. 7).

Die Achse A ist durch die Lager L_1 und L_2 zweimal geführt und läßt sich durch die Triebscheibe T mit einem Riemen in Umlauf versetzen. Oben ist auf der Achse der Korb K durch Mutter und Gegenmutter aufgeschraubt. Beide Muttern sind durch eine flüssigkeitsdicht übergeschraubte Kappe geschützt. Der Korb ist auf seinem Umfang mit vielen Löchern versehen (Durchmesser 2 mm) und trägt unter der Grundplatte einen Spitzring S, der verhindert, daß Flüssigkeit am Boden entlang in das Lager laufen kann. Der Korb ist umgeben von einem doppelwandigen Mantel M aus Blech, an dem sich zwei Stutzen St_1 und St_2 befinden (Durchmesser 20 mm). Der Spitzring S greift über ein, den Mantel von unten durchbrechendes, weites Rohr, das mit der Innenwand des Mantels eine Wanne bildet, in der sich die abgeschleuderte Flüssigkeit sammelt. Oben wird der Mantel durch einen doppelwandigen Deckel abgeschlossen, der ebenfalls zwei Stutzen, St_3 und St_4, trägt. Der Deckel wird durchbrochen durch das Thermometerrohr Th und ist am Mantel drehbar befestigt durch das Scharnier Sch. Drei Schrauben mit Flügelmuttern, von denen nur eine gezeichnet ist, dienen dazu, den Deckel fest auf den Mantel zu ziehen. Zweckmäßig legt man einen Ring aus dünnem Gummischlauch zwischen den Deckel und die obere Fläche des Mantels, damit nicht während des Betriebes, durch einen zentrifugalen Luftstrom, Flüssigkeitsteilchen herausgetrieben werden. Mantel und Deckel werden mit weiten Gummischläuchen in einen Wasserkreislauf geschaltet, und zwar so, daß der Strom bei St_1 tangential eintritt, sich kreisend nach oben zum Stutzen St_2 bewegt, von diesem durch einen Gummischlauch nach dem wieder tangential angesetzten Stutzen St_3 geführt wird und abermals spiralig nach St_4 fließt. Von dort führt eine Schlauchleitung

nach einem neben der Zentrifuge aufgestellten Topf, in dem das Wasser auf die gewünschte Temperatur erwärmt werden kann. Durch einen am Boden des Topfes befindlichen Stutzen fördert eine Zahnradpumpe wieder zum Stutzen St_1. Der Zentrifugenkorb hat einen Durchmesser von 16 cm und läuft mit 4200 Umdrehungen je Minute um.

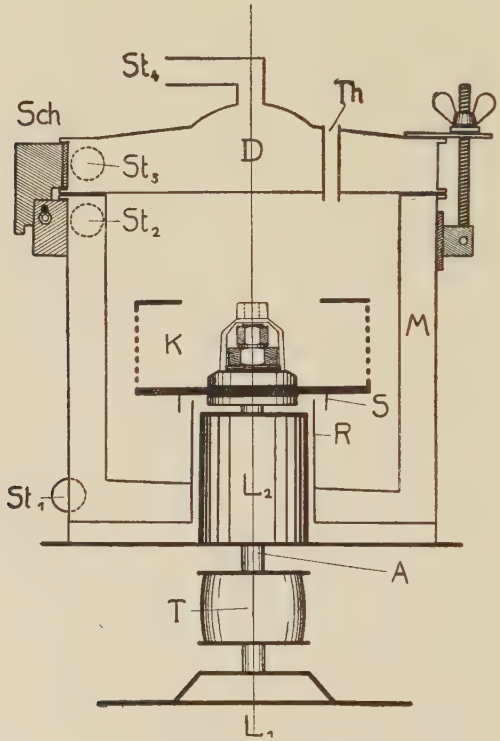


Abbildung 7.

Vor Beginn des Schleuderns werden die Löcher des Zentrifugenkorbes innen mit einem Streifen sehr feinen Drahtnetzes und darüber mit einem Band aus Filtrierpapier abgedeckt. Dann wird der Flüssigkeitsbrei möglichst gleichmäßig in den Korb gefüllt und dieser kurze Zeit angetrieben, um in ihm wieder Raum zu schaffen. Entsprechend wird ein zweites Mal, und unter Umständen mehrmals, Brei eingefüllt. Der Umlauf wird auf die volle Drehzahl gesteigert und auf dieser eine Stunde gehalten. Durch Erhöhen der Temperatur bis auf

etwa 3° unter dem Schmelzpunkt der Kristalle und weiteres einstündiges Schleudern läßt sich der Stoff weitgehend reinigen.

Schließlich nimmt man den Korb von der Achse ab, entleert ihn und saugt die Flüssigkeit, die sich im Innern des Mantels gesammelt hat, von der tiefsten Stelle des schrägen Bodens mit einem Heber oder einer großen Pipette ab.

Außer dieser Zentrifuge verwendete ich noch zwei andere. Für das Abschleudern des 2-Methylnaphthalins, das nur etwa 10° oberhalb Zimmertemperatur schmilzt, genügte eine nicht heizbare größere Schleuder, die von Hand angetrieben wurde. Sie war aus Porzellan hergestellt und lief etwa 2000 Umdrehungen je Minute. Wegen der großen Kristalle des 2-Methylnaphthalins war es nicht nötig, die Löcher abzudecken.

Für kleine Mengen, besonders für Versuche, diente eine kleine Zentrifuge hängender Bauart, die einen Korbdurchmesser von 8 cm aufwies und mit 3000 Umdrehungen je Minute lief. Der Korb hing entweder in einem geräumigen Becherglas oder in einem Metallbecher, der sich von außen durch ein Wasserbad auf die gewünschte Temperatur einstellen ließ.

Beschreibung einer heizbaren Presse.

Die Abbildung 8 zeigt einen senkrechten Schnitt durch die heizbare Presse. Der Preßtopf T ist ein Zylinder aus Bronzeguß, dessen Boden zahlreiche feine Löcher besitzt. Von unten ist ein Metalltrichter tr angelötet, sodaß das Ganze einem Büchnertrichter mit hohen Wänden gleicht. Mit Hilfe einiger Schrauben wird der Topf auf einem Widerleger W festgehalten. Von oben läßt sich auf den Topf eine Kappe K aufschrauben, die in ihrem Hals ein Muttergewinde h für die Spindel S mit den Handgriffen H, trägt. Die Kappe besitzt eine Öffnung t zum Einführen eines kleinen Thermometers. Im Innern des Topfes ist eine kräftige Siebplatte s, die in ihrer Mitte einen Stahlkern k besitzt, der den Druck der Spindel aufnimmt. Durch einen von außen isoliert auf den Zylinder gewickelten elektrischen Heizdraht e kann die Presse auf die gewünschte Temperatur geheizt werden. Wegen der Dicke der Metallwände ist die Temperatur hinreichend gleichmäßig.

Vor Beginn des Pressens wird die Kappe K entfernt, die Siebplatte s herausgehoben und der Boden des Topfes zuerst mit einem sehr feinen Sieb aus verzinntem Stahldraht, darüber mit einer Scheibe gehärteten Filtrierpapiers belegt. Das Preßgut wird eingeschüttet und möglichst gleichmäßig verteilt. Darüber kommen eine Scheibe Filtrier-

papier, ein Stahldrahtnetz und die Siebplatte s; die Kappe wird aufgesetzt, doch wird zunächst nicht mit der Spindel gedrückt. Durch elektrisches Beheizen läßt man den Apparat auf die gewünschte Temperatur kommen und läßt ihn eine Viertelstunde bei dieser Temperatur stehen. Dann verbindet man die Saugflasche mit einer Pumpe und preßt mit der Spindel das Gut zusammen. Dabei ist es wichtig, langsam vorzugehen, weil sonst die Kristallmasse zu einem festen Kuchen zusammengedrückt wird, ehe das Öl aus den oberen Schichten

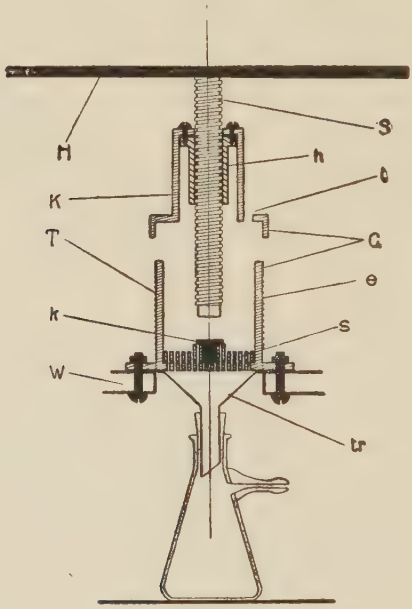


Abbildung 8.

abgesogen ist. Im Verlauf einer Stunde ist der Vorgang beendet. Die Kappe wird entfernt und das Preßgut herausgenommen. Hierbei muß weiter gesaugt werden, damit nicht die in der Siebplatte befindliche Flüssigkeit in den Preßkuchen zurücktritt.

Um einen Anhalt für die Wirksamkeit des Apparats zu gewinnen, ermittelte ich den Preßdruck. Zu diesem Zweck wurde eine Messingplatte auf den Boden des Apparates gelegt, und auf sie, mit Hilfe der Spindel eine Stahlkugel von 10 mm Durchmesser, so fest wie beim Pressen üblich gedrückt. An gleichen Messingplatten wurden in der Werkstoffprüfstelle der Technischen Staatslehranstalten Eindrücke

mit der Stahlkugel vorgenommen, und zwar a) mit 1000, b) mit 3000 kg Belastung.

Die Durchmesser der Eindrücke in die Messingplatten waren:

1. In der Presse 6,40 mm
2. In der Prüfvorrichtung
   a) mit 1000 kg Belastung: 3,44 mm
   b) mit 3000 kg Belastung: 5,49 mm

Aus diesen Durchmessern läßt sich mit Hilfe der Formel für die Kugeldruckhärte der in meiner Presse erzeugte Druck berechnen. Es sind:

P = Belastung in kg,
D = Durchmesser der Kugel in mm,
d = Durchmesser des Eindrucks in mm.

Dann ist in bekannter Weise:

$$P = \frac{H}{2} \cdot \pi \cdot D \, (D - \sqrt{D^2 - d^2})$$

Aus den Versuchen a) und b) ergibt sich die Härte des verwendeten Messings im Mittel zu 111 Brinell-Härtegraden und daraus der Druck in meinen Apparaten zu

4200 kg.

Dieser Druck verteilt sich auf die Oberfläche der Siebplatte von 50,1 cm². Der Preßdruck ist also

83,5 Atm.

Vergleich der Wirkung von Zentrifuge und Presse.

Um zu prüfen, wieweit man mit der Zentrifuge oder Presse Kristalle von der Schmelzflüssigkeit trennen kann und welcher von beiden Apparaten der geeignetere ist, habe ich eine Reihe von Trennungsversuchen mit künstlichen Gemischen durchgeführt.

Reines Naphthalin wurde in warmem Nitrobenzol aufgelöst und durch Abkühlen wieder ausgeschieden. Dieser Brei wurde dann in verschiedener Weise durch Schleudern oder Pressen getrennt und jeweils die Reinheit des erhaltenen Naphthalins geprüft. In einer zweiten Versuchsreihe wurde dem Gemisch soviel p-Dibrombenzol zugesetzt, daß sich dieses beim Erkalten teilweise mit dem Naphthalin ausschied. Es entstand so ein Kristallgemisch, das bei Zimmertemperatur nicht mehr geschieden werden kann und sich zum Studium des Warmpressens eignet.

Bestimmung des Naphthalingehaltes in den Mischungen.

Da sich der Gehalt der Verunreinigungen im Naphthalin am bequemsten durch den Erstarrungspunkt bestimmen läßt, habe ich die Erstarrungsdiagramme für die Paare Naphthalin — Nitrobenzol und Naphthalin — p-Dibrombenzol ermittelt. Zur Messung diente der oben beschriebene Standardapparat nach der „I. T. P."-Methode.

Die Versuche hatten folgendes Ergebnis:

I. Naphthalin — Nitrobenzol:

Einwaagen: Naphthalin	Nitrobenzol	Mol % Naphthalin	Erstarrungs-punkt
50 g	0 g	100,0 %	80,1°
50 g	1 g	98,0 %	78,9°
40 g	2 g	95,1 %	77,0°
40 g	3 g	92,9 %	75,8°
30 g	3 g	90,7 %	74,6°
20 g	3 g	86,6 %	72,1°
20 g	4 g	82,5 %	69,8°

II. Naphthalin — p-Dibrombenzol:

Einwaagen: Naphthalin	p=Dibrombenz.	Mol % Naphthalin	Erstarrungs-punkt
18 g	2 g	93,9 %	76,6°
15 g	5 g	84,8 %	70,6°
13 g	7 g	77.2 %	65,6°
10 g	10 g	68,8 %	55,4°
8 g	12 g	55,3 %	47,9°
7 g	13 g	50,0 %	51,1°
6 g	14 g	44,0 %	56,3°
5 g	15 g	37,9 %	60,9°
3 g	17 g	25,0 %	71,4°
0 g	20 g	100,0 %	87,0°

Zeichnet man die Erstarrungspunkte als Ordinaten gegen die Konzentrationen an Naphthalin, so erhält man die Diagramme der Abbildung 9 (siehe nächste Seite), von denen das erste ein Stück des Naphthalinastes im System Naphthalin — Nitrobenzol, das zweite die gesamte Liquiduskurve für das System Naphthalin — p-Dibrombenzol darstellt.

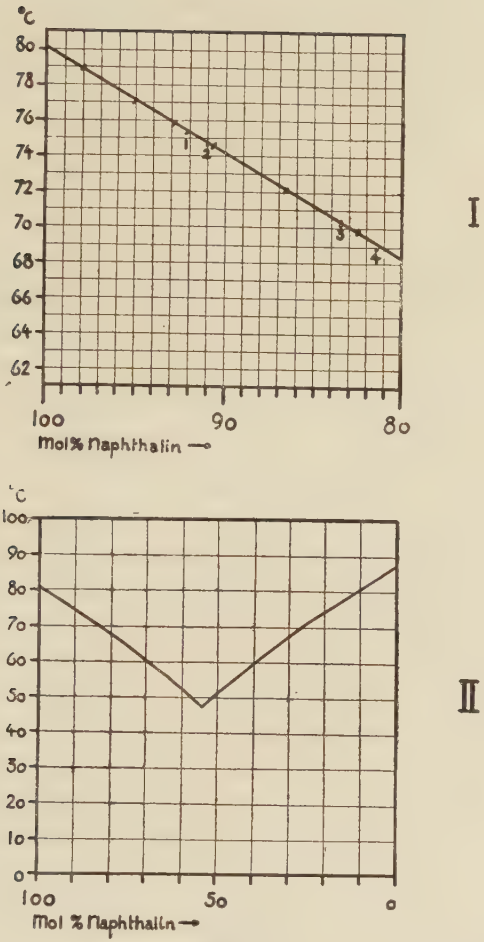


Abbildung 9.

Gleiche molare Mengen von Nitrobenzol und p-Dibrombenzol erniedrigen den Schmelzpunkt des Naphthalins im Bereich verdünnter Lösungen um gleiche Beträge, so wie es nach dem Raoultschen Gesetz sein soll. Dies ist aus dem Diagramm I zu ersehen, in dem die Werte 1, 2, 3, 4 Erstarrungspunkte ternärer Gemische aus Naphthalin, p-Dibrombenzol und Nitrobenzol darstellen. Es ist also statthaft, aus dem Diagramm I die Reinheit eines Naphthalins von bestimmtem Erstarrungspunkt abzulesen, gleichgültig, ob Nitrobenzol oder p-Dibrombenzol, oder beide, die Verunreinigungen sind. Die für die ternären Gemische gemessenen Punkte sind folgende:

Einwaage: Naphthalin	p-Dibrom-benzol	Nitrobenzol	Mol % Naphthalin	Erstarrungs-punkt
36 g	2 g	2 g	92,2 %	75,2°
36 g	1 g	3 g	91,0 %	74,6°
32 g	4 g	4 g	83,5 %	70,2°
32 g	2 g	6 g	81,4 %	68,8°

Trennen mit der Zentrifuge: Um einen Anhalt zu gewinnen, wie lange man schleudern muß, um ein Erzeugnis von höchster Reinheit zu gewinnen, wurde ein Gemisch aus 20 g p-Dibrombenzol, 30 g Nitrobenzol und 70 g Naphthalin einmal ½ Stunde und einmal 1 Stunde in der oben beschriebenen kleinen Zentrifuge bei Zimmertemperatur geschleudert. Die Ergebnisse waren folgende:

Dauer der Schleuderung	feste Substanzen in g	Erstarrungspunkt	Naphthalingehalt in Mol %	Ausbeute in % Naphthal. (bezogen auf 70 g Naphtal. = 100 %)
½ Stunde	44,7 g	76,4°	93,8 %	64 %
1 Stunde	43,4 g	77,9°	96,2 %	62 %

Die Reinheit steigt also durch längeres Zentrifugieren noch wesentlich.

Trennen durch Zentrifuge und Presse: Eine weitere Versuchsreihe sollte die Wirkungen vom Abnutschen, Schleudern und Pressen zeigen. Das Abnutschen geschah auf einem gewöhnlichen Büchnertrichter von 8 cm Durchmesser unter dauerndem kräftigen Andrücken mit einem flachen Glasstopfen. Für das Schleudern wurde die gleiche Zentrifuge wie im vorigen Versuch verwendet, für das Pressen die oben beschriebene Apparatur (s. S. 41). Als Ansatz diente ein Gemisch aus 40 g Nitrobenzol und 40 g Naphthalin. Folgende Werte wurden erhalten:

Versuchsbedingungen	Feste Substanz in g	Ausbeute in % bezogen auf 40 g Naphthalin	Erstarrungspunkt	Gehalt in Mol % Naphthalin
1. Nutschen:				
a) ½ Stunde	30,2 g	75,5 %	76,3°	93,8 %
b) 1 „	29,4 g	73,5 %	77,3°	95,5 %

Versuchsbedingungen	Feste Substanz in g	Ausbeute in % bezogen auf 40 g Naphthalin	Erstarrungspunkt	Gehalt in Mol % Naphthalin
2. Zentrifugieren:				
a) ½ Stunde	24,0 g	60,0 %	78,5°	97,4 %
b) 1 „	25,4 g	63,5 %	78,9°	98,1 %
3. kalt Pressen:				
a) ½ Stunde	28,0 g	70,0 %	77,6°	96,0 %
b) 1 „	27,3 g	68,2 %	79,3°	98,8 %
4. warm Pressen: 1 Std.				
a) bei 41—42°	20,2 g	50,5 %	79,3°	98,8 %
b) bei 60°	15,9 g	39,8 %	79,9°	99,8 %
5. ½ Std. Zentrifugieren anschließend 1 Std. Pressen:				
a) kalt	26,2 g	68,5 %	79,8°	99,6 %
b) bei 55°	25,0 g	62,5 %	79,9°	99,8 %

Man sieht aus der Tafel, daß selbst sorgfältiges und lange andauerndes Abnutschen keine reinen Produkte gibt. Durch Schleudern geht der Gehalt an Verunreinigungen, im Vergleich mit dem Nutschen, auf unter die Hälfte zurück. Etwa gleichwertig ist kaltes Pressen, wesentlich besser aber warmes, besonders bei gesteigerter Temperatur. Die besten Ergebnisse nach Ausbeute und Reinheit zeitigt die Verbindung von Zentrifugieren und warmem Pressen. Der Grund für die Überlegenheit gegenüber dem warmen Pressen allein liegt wahrscheinlich darin, daß das zentrifugierte Produkt einen durchlässigeren Preßkuchen gibt, als von Anfang an zusammengedrücktes Gut.

Zusammenfassung.

Die Methylnaphthalinfraktion des Steinkohlenteers wurde durch Destillation mit Hilfe hochwirksamer Säulen und durch Kristallisation in ihre Komponenten zerlegt. Es fielen an: Naphthalin, 2-Methylnaphthalin, 1-Methylnaphthalin, Diphenyl, 2,6-Dimethylnaphthalin, 2,3-Dimethylnaphthalin und Acenaphthen. An reinen Präparaten wurden die physikalischen Konstanten sorgfältig ermittelt. Auf chemischem Wege wurden die beiden Methylnaphthaline in reinster Form dargestellt. Die Ermittlung des Schmelzdiagramms für das Paar ergab ein Verfahren zur Bestimmung der Gehalte an beiden

Komponenten. Die Temperatur-Dampfdruck-Kurven beider Stoffe wurden gemessen. Daraus ließ sich der Aufwand errechnen, der für ihre technische Trennung notwendig ist. Weiter wurden Vorrichtungen entwickelt (heizbare Zentrifuge und Presse), mit denen man aus Schmelzen nahezu reine Stoffe gewinnen kann.

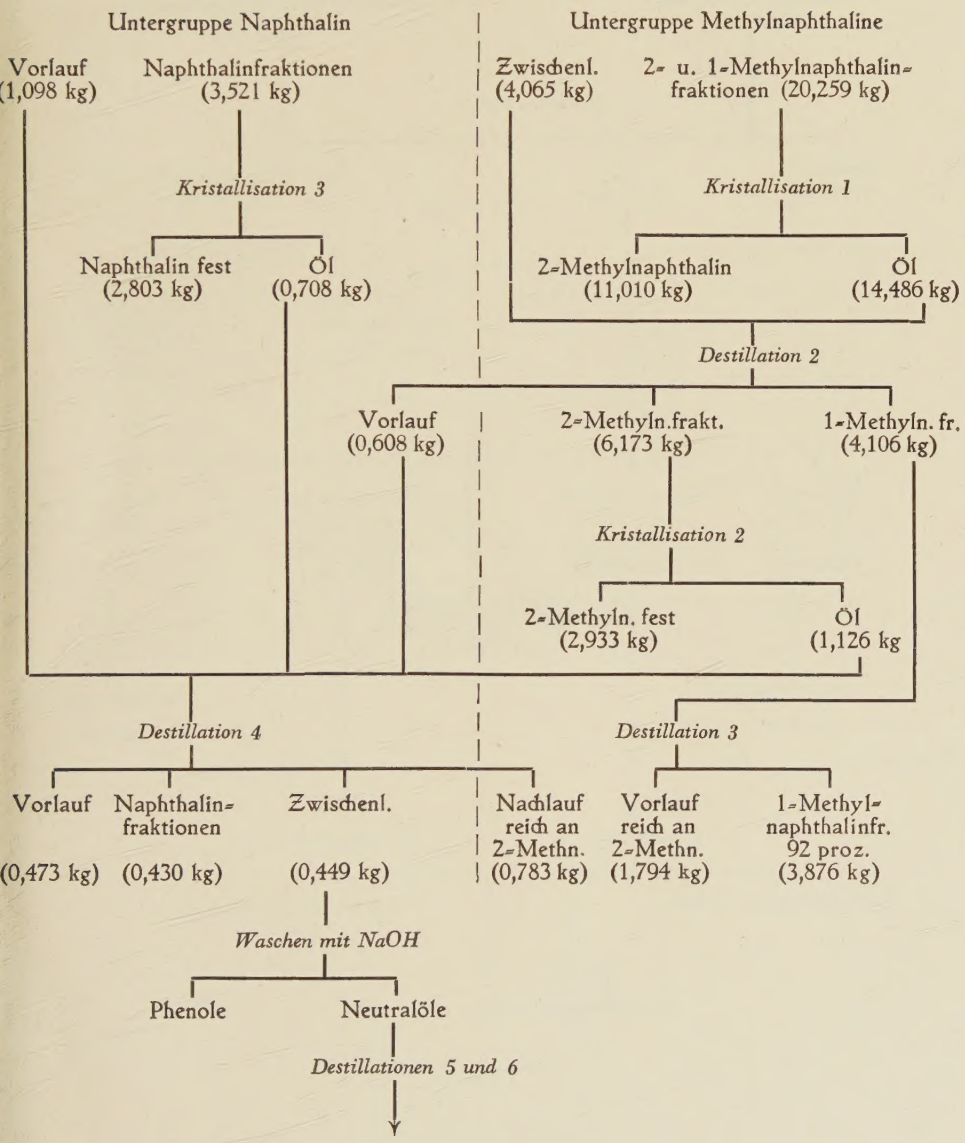
Für die Gehalte der Komponenten in der untersuchten Fraktion ergaben sich folgende Werte:

Naphthalin:	8 %
2-Methylnaphthalin:	46 %
1-Methhylnaphthalin:	17 %
Diphenyl:	7 %
Dimethylnaphthaline:	22 % [1])

[1]) Die Mengenangabe für die Dimethylnaphthaline umfaßt auch die geringe Menge Acenaphthen (unter 1%), die in den letzten Fraktionen der Destillation 7 anfiel.

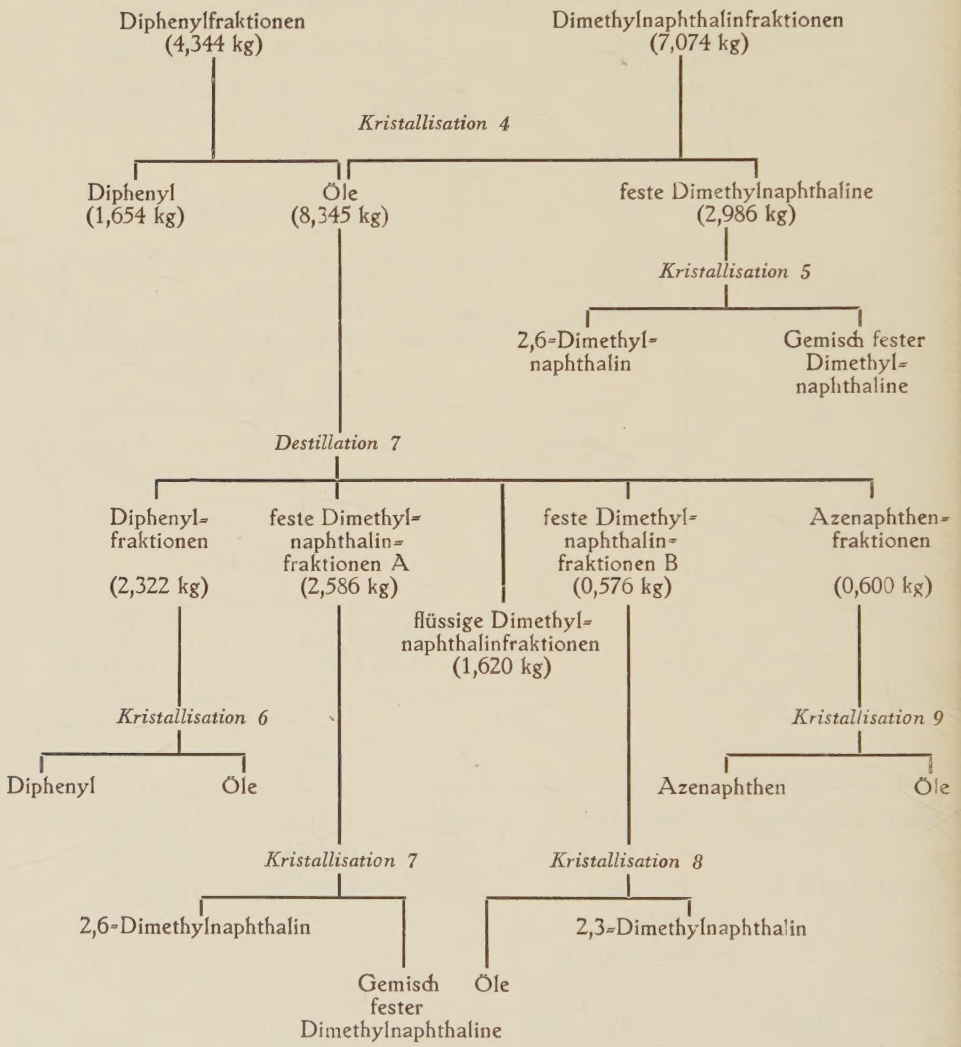
Tafel 1

Gruppe 1 der Destillation des Rohstoffes



Tafel 2

Gruppe 3 der Destillation des Rohstoffes



Lebenslauf.

Ich, Hans Haldenwanger, wurde am 10. Dezember 1910 in Frankfurt a. d. Oder geboren. Von Ostern 1919 ab besuchte ich die Oberrealschule auf der Uhlenhorst in Hamburg, die ich mit dem Zeugnis der Reife Ostern 1930 verließ. Ich studierte an den Universitäten Hamburg und München Chemie. Ich bestand in Hamburg am 17. Dezember 1934 den ersten Teil des Verbandsexamens und am 9. Juni 1936 den zweiten Teil. Vom Sommer 1936 bis zum Herbst 1938 arbeitete ich an der vorliegenden Arbeit im Chemischen Staatsinstitut der Hansischen Universität.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Übungen folgender Hochschullehrer: Gerlach, Goos, Harteck, Hönigschmidt, Jantzen, Koch, Müller, Prandtl, Rabe, Remy, Rose, Schlubach, Wieland, Winkler.